

UNIVERSITE DE DIJON

**INSTITUT DE BIOLOGIE APPLIQUEE A LA NUTRITION
ET A L'ALIMENTATION**

THESE

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CONGELATION ET DE LA LYOPHILISATION DE PARTICULES

PAR

Philippe DAUVOIS

SOUTENUE LE 27 MAI 1970 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M BOUCHARD

PRESIDENT

Melle SIMATOS

M LONCIN

**}
}
}**

MEMBRES DU JURY

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CONGELATION
ET
DE LA LYOPHILISATION DE PARTICULES



Philippe DAUVOIS

Ingénieur ENSAIS

**Diplômé de l'Institut d'Economie
Appliquée aux Affaires de Strasbourg**



Nous voulons exprimer notre plus profonde gratitude à Mademoiselle SIMATOS qui a encouragé la réalisation de ce travail et favorisé son aboutissement.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur BOUCHARD , Professeur d'Electronique à la Faculté des Sciences de Dijon, d'avoir bien voulu accepter de présider notre jury et remercions Monsieur LONCIN, Conseiller Scientifique à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires, de faire partie de ce jury.

Nous tenons également à remercier:

- Monsieur SAUVAGEOT de ses conseils, son aide efficace, sa constante sympathie agissante.
- Monsieur GUILLAUME qui nous a fourni d'utiles documents bibliographiques.

Que la SOCIETE D'ETUDES ET D ' EXPLOITATION DE
PROCEDES POUR L'INDUSTRIE ALIMENTAIRE " SEPIAL" qui a bien
voulu autoriser ce travail et mettre à notre disposition le matériel nécessaire
à l'expérimentation qui constitue le fond de ces recherches, trouve en la
personne de son Président Directeur Général, Monsieur BOURDIN, en la
personne de son Directeur Général Adjoint, Monsieur BONTEIL, l'expression
de nos plus vifs remerciements.

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre reconnaissance
au Conseil d'Administration et au Comité de Direction de la SEPIAL qui ont
favorisé notre entreprise.

En la personne de Monsieur CHARON , nous voulons remercier
tous ceux qui, à la SEPIAL, nous ont fait bénéficier de leur aide.

Nous tenons à remercier la Délégation Générale à la
Recherche Scientifique et Technique qui a favorisé la réalisation de ce travail,
en le retenant dans le cadre de ses Actions de Recherche et Développement.

PLAN

INTRODUCTION

page 6

CHAPITRE 1

10

CONGELATION DE PARTICULES AVEC CHUTE SUR LIT FLUIDISE

1 - CONGELATION PARTIELLE D'UNE PARTICULE

13

1.1. Etude théorique de la congélation partielle d'une particule

14

1.1.1. Equations de transferts de quantités de mouvement

14

1.1.1.1. Equations générales

1.1.1.2. Développement des équations aux différents régimes

1.1.1.3. Formulation générale des équations précédentes

1.1.2. Equations de transferts de chaleur

19

1.1.2.1. Refroidissement

1.1.2.2. Congélation

1.1.3. Résolution simultanée graphique des équations de transferts

22

1.1.3.1. Méthode de résolution

1.1.3.2. Schéma de calcul

1.1.3.3. Application numérique

1.1.4. Influence des divers paramètres sur la congélation partielle d'une particule

26

1.1.4.1. Influence de la température du gaz

1.1.4.2. Influence de la vitesse de la particule

1.1.4.3. Influence de la vitesse du gaz

1.1.4.4. Influence de la hauteur de congélation

1.1.4.5. Conclusions relatives à l'influence des divers paramètres.

.../...

1.2. Etude expérimentale de la congélation partielle d'une particule	32
1.2.1. La particule est-elle isolée ?	32
1.2.1.1. Schéma de l'appareillage	
1.2.1.1. Résultats	
1.2.2. La particule est-elle sphérique ?	34
1.2.3. Le front de congélation progresse-t-il radialement ?	34
1.2.4. Un coefficient de congélation de 0,5 est-il adéquat ?	35
1.2.4.1. Introduction	
1.2.4.2. Montage expérimental à l'échelle industrielle	
1.2.4.3. Résultats	
1.2.4.4. Discussion	
1.2.4.5. Conclusion	
2- <u>CONGELATION FINALE ET REFROIDISSEMENT EN LIT FLUIDISE</u>	41
2.1. Technique de pulvérisation	42
2.2. Etude du lit fluidisé	45
2.2.1. Vitesse de fluidisation	45
2.2.2. Transferts de chaleur entre particules et gaz	46
CONCLUSIONS	49
CHAPITRE 2	
ENVOLS EN LYOPHILISATION DE PARTICULES	52
1- <u>INTRODUCTION</u>	54
1.1. Définition de la vitesse d'envol	54
1.2. Considérations générales	55
1.3. Equations	56
2- <u>ETUDES DE L'ENVOL EN REGIME DE GLISSEMENT</u>	57
2.1. Dispositif expérimental	58

2.1.1. Description du dispositif	page 58
2.1.2. Validité du dispositif	59
2.1.2.1. Détermination théorique	
2.1.2.1. Vérification expérimentale	
2.2. Résultats expérimentaux	62
2.2.1. Courbes fondamentales	62
2.2.2. Courbes des points limites	63
2.2.3. Détermination de l'équation donnant la pression des points limites en fonction du diamètre de la particule	64
2.2.4. Vérification de l'équation des points limites	66
2.2.5. Fonction φ	67
 3- <u>ENVOLS EN LYOPHILISATION</u>	 70
3.1. Envol en lyophilisation de particules homogènes	71
3.1.1. Equation des points limites	
3.1.2. Influence de la température sur les envols	
3.1.3. Graphique des évaporations spécifiques avec pour facteur limitant les envols.	
3.1.4. Contrôle de l'évaporation spécifique en fonction des diamètres des envols	
3.2. Envol en lyophilisation de particules hétérogènes	76
 4- <u>CONCLUSION SUR LES ENVOLS</u>	 78
 CHAPITRE 3	
 LYOPHILISATION DE PARTICULES	79
 1- <u>INTRODUCTION</u>	 81
1.1. Eléments de bibliographie	81
1.2. Appareillage	82
1.2.1. Description	
1.2.2. Méthode de mesure	
1.2.3. Exemple d'utilisation	
1.3. Notions de base sur les transferts et plan du chapitre	85
 2- <u>TRANSFERTS A L'INTERIEUR D'UNE PARTICULE</u>	 87
2.1. Equations de transferts	87
2.1.1. Hypothèses	

2.1.2. Développement des équations générales	
2.1.3. Simplification des équations	
2.2. Temps de lyophilisation	90
2.3. Discussion des hypothèses	91
2.4. Conclusions	92
 3- TRANSFERTS A L'EXTERIEUR D'UNE PARTICULE	 94
3.1. Transferts de chaleur du plateau vibrant aux particules	95
3.1.1. Notion de coefficient global de transfert de chaleur et conséquences	95
3.1.2. Détermination du coefficient de transfert à l'aide de glace	96
3.1.2.1. Influence de la pression	
3.1.2.2. Influence de la charge	
3.1.2.3. Influence de la vibration	
3.1.2.4. Influence de la granulométrie	
3.1.2.5. Conclusions	
3.1.3. Application au lait	99
3.1.3.1. Influence de la pression	
3.1.3.2. Influence de la charge	
3.1.3.3. Influence de la granulométrie	
3.1.3.4. Température de surface	
3.1.3.5. Conclusions	
3.2. Transferts de chaleur de la plaque supérieure au lit de particules	104
3.2.1. Température de surface	104
3.2.2. Mode de transfert	105
3.2.3. Influence des paramètres de lyophilisation	107
3.2.3.1. Influence de la pression	
3.2.3.2. Influence de la granulométrie	
3.2.3.3. Influence de la charge	
3.2.3.4. Conclusions	
 4- SYNTHESE DE L'ETUDE DES DIFFERENTS TRANSFERTS DE CHALEUR	 112
- Recherche expérimentale des conditions optimales	114
- Cycle optimum de lyophilisation de particules de lait	115
 CONCLUSIONS	 118
 CONCLUSIONS GENERALES	 119

ANNEXES

124

ANNEXE 1 : Données numériques pour les calculs relatifs à la congélation

ANNEXE 2 : Courbe d'équilibre du lait écrémé à 35% de matières sèches

ANNEXE 3 : Caractéristiques du lit de particules de lait

ANNEXE 4 : Conductibilité thermique du lait lyophilisé

ANNEXE 5 : Coefficient de transfert de masse du lait lyophilisé

ANNEXE 6 : Mesure de l'évaporation spécifique en lyophilisation

SYMBOLES ET UNITES

136

BIBLIOGRAPHIE

139

INTRODUCTION

Dans son "Traité de lyophilisation", L. REY (1960) s'intéressait aux applications de cette technique tout spécialement dans les domaines bactériologique, médical, pharmaceutique ... et très peu dans le domaine alimentaire.

Tout dernièrement C.J. KING (1959) a fait une synthèse des études théoriques et technologiques en matière de lyophilisation de produits alimentaires.

A cette évolution des applications de la lyophilisation est liée une évolution de la recherche sur les procédés employés, et des capacités de production des unités réalisées d'autant plus que les premières installations ont montré la nécessité d'abaisser le coût du traitement.

De même que dans le séchage par gaz chauds, les étuves à plateaux et les sècheurs rotatifs à plateaux circulaires ont cédé la place à des appareils de type fluidisé ou fluidisé-vibré (Ph. DAUVOIS-1966), il semble que les techniques de lyophilisation de produits alimentaires évoluent dans le même sens.

Actuellement les produits alimentaires sont lyophilisés sous forme de plaques ou de granulés. Les balancelles sont introduites dans une chambre de congélation, puis dans une chambre de lyophilisation. Diverses techniques ont été proposées pour améliorer ce procédé discontinu : lyophilisation avec circulation de gaz neutre (KAN et DE WINTER - 1968), augmentation de la pression (O.C. SANDALL et C.J. KING - 1967), plateaux de conception diverses améliorant les transferts (LEYBOLD-1966 - Brevet), plateaux chauffants mobiles dit "A.F.D.", Accelerated-Freeze-Drying, (Vickers Armstrong).

WORD et THOMPSON (1963) LEYBOLD (1964-Brevet) décrivent des procédés (que nous pouvons dire semi-continus) où les balancelles entrent par intermittence dans un long tunnel de lyophilisation et ressortent à l'autre extrémité au moyen de sas. Ces améliorations ont permis de réduire la durée des cycles de façon sensible mais encore insuffisante.

Des recherches ont été développées pour tenter de mettre au point un procédé continu dans lequel le produit finement divisé serait brassé continuellement et lyophilisé très rapidement.

Deux voies très différentes ont été suivies qui s'adressent surtout aux produits liquides ou pateux :

./ Congélation et lyophilisation sont effectuées sous-vide.

- G.F. Saschel (1967-Brevet) propose de pulvériser finement le produit dans une enceinte sous-vide en disposant à la base un lit fluidisé où se réaliserait la sublimation des particules.
 - F. Anderwert (1965-Brevet) pulvérise également dans une tour et les particules, chauffées par rayonnement au cours de leur chute, arrivent déshydratées à la base de la tour.
- Ces deux procédés ne semblent pas avoir connu de développement.
- F M C Corporation (1965-Brevet) s'est attaché à séparer les opérations de congélation et de lyophilisation tout en conservant le principe d'une basse pression dans les deux chambres. Le produit pulvérisé dans une enceinte conique à sa base chute congelé sur un tapis vibrant où est réalisée la sublimation.

Sur le plan théorique ce principe est très intéressant car d'une part le bilan thermique de l'ensemble de l'opération est amélioré par la congélation sous-vide du fait de l'évaporation et de la sublimation d'une petite partie de l'eau initiale et d'autre part l'appareillage se trouve simplifié par l'uniformité de la pression au cours des deux opérations.

Si un tel procédé donne de bons résultats avec de l'eau (GUILLAUME - 1965), en revanche des obstacles difficilement surmontables apparaissent lors de la pulvérisation de produits présentant une teneur en extrait sec supérieure à 10% par suite de l'obturation de l'orifice de pulvérisation. (GUILLAUME - 1969).

./ Congélation et lyophilisation sont effectuées à des pressions distinctes.

Différentes techniques ont été proposées pour chacune de ces opérations.

Le produit est congelé à la pression atmosphérique soit en plaque avec broyage ultérieur, soit par pulvérisation directe du liquide dans une enceinte refroidie (M. JENNEQUIN et Ph. DAUVOIS- 1968) puis introduit par des sas dans l'enceinte de lyophilisation, celle-ci se réalisant sur un tapis transporteur à bande (HUPP-1966-Brevet), en lit vibré ou en tube rotatif (O. HANSEN - 1967).

En 1968, si l'on excepte les brevets, aucune étude ne proposait de solution intéressante ; le problème de la lyophilisation en continu restait donc très ouvert, et il nous a été demandé de l'éclaircir au moins partiellement.

.../...

Lors des Cours Internationaux de Lyophilisation de Juillet 1966, G. W. Oetjen, soulignait et l'intérêt et les limites de la cryodessication de particules en mouvement : si l'évaporation est considérablement augmentée, des phénomènes de brisures et d'abrasion des particules broyées, d'envol des fines ainsi produites ou existantes, rendent difficile l'application du procédé.

Aussi avons nous choisi d'orienter nos travaux vers la détermination tant théorique qu'expérimentale d'un intervalle granulométrique qui satisfasse et la congélation et la lyophilisation dans des conditions opératoires industriellement exploitables.

A priori, la sphère paraît être la forme la plus adaptée à une lyophilisation rapide sans destruction. Aussi proposons-nous un procédé original de congélation avec pulvérisation du liquide dans une enceinte à pression atmosphérique : ce sera l'objet de notre premier chapitre.

Puisque nous recherchons un flux de vapeur intense (afin d'augmenter le poids de produit traité par mètre carré d'installation) il nous était nécessaire de déterminer les conditions d'envols de particules, c'est pourquoi nous avons choisi de consacrer à ce problème le deuxième chapitre de ce travail.

Dans le troisième chapitre nous aborderons la cryodessication proprement dite des particules en tentant de définir des conditions opératoires originales.

L'eau et le lait écrémé concentré à 35% de matière sèche seront employés pour nos expérimentations, car il représentent sensiblement les deux limites de l'échelle des viscosités des produits pouvant être lyophilisés de façon intéressante.

CHAPITRE I

CONGELATION DE PARTICULES

AVEC

CHUTE SUR LIT FLUIDISE

Dans son principe, le procédé de congélation que nous proposons consiste à pulvériser des gouttes liquides à l'intérieur d'une enceinte où l'ambiance gazeuse est refroidie à pression normale ; lors de leur parcours dans l'enceinte les gouttes subissent une congélation partielle ; les particules ainsi formées sont reçues sur un lit fluidisé qui assure la congélation finale (ainsi que le refroidissement de la particule congelée.)

Ce processus, pour être techniquement et économiquement efficace, implique donc :

- ./ qu'une congélation partielle peut être réalisée à l'intérieur d'une enceinte de dimensions techniquement admissibles, parcourue par un gaz à une température n'exigeant pas de facto l'appel aux très basses températures.
- ../ qu'une particule partiellement congelée peut être reçue sur un lit sans s'agglomérer aux particules formées au préalable, puis être soumise à un transfert suffisant pour assurer la congélation totale.

Le plan de cette section nous paraît dicté par cette double exigence :

. dans une première partie, nous examinerons les conditions à mettre en oeuvre pour qu'une goutte liquide soit partiellement congelée à l'intérieur d'une enceinterefroidie et ceci dans les deux cas où la trajectoire suivie est la plus simple (en ascension et chute libre d'une part, en chute forcée d'autre part). Nous serons amené dans un premier temps à proposer une approche théorique du problème ; cette approche nous permettra de mettre en avant quelques données susceptibles de nous guider dans la réalisation industrielle d'une enceinte ; dans un second temps nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus après réalisation de l'enceinte ; et nous comparerons les données expérimentales aux données théoriques précédemment obtenues.

. dans une seconde partie, nous examinerons la congélation finale, et, à cette occasion, nous aborderons brièvement la question de la pulvérisation.

L'étude théorique de la congélation partielle d'une particule fait appel à des notions sur les transferts de quantitésde mouvement et de chaleur.

En balistique les équations de transfert ont été développées par P. REBOUX (1954), M. LONCIN (1961), A. FORTIER (1967).

Les phénomènes de refroidissement ont été étudiés par A.S. CARSLAW (1959), A. GAC (1964) mais le cas de la congélation d'une goutte liquide en régime non stationnaire n'a fait à notre connaissance l'objet d'aucune solution analytique. Nous verrons qu'il est possible de le résoudre dans le cas de petites sphères de lait ou d'eau en posant certaines hypothèses, et nous nous attacherons aussi à proposer une méthode de calcul originale de l'ensemble des transferts de quantités de mouvement et de chaleur permettant d'obtenir à partir d'un seul graphique le temps de refroidissement-congélation et le déplacement de la particule quelle que soit sa vitesse initiale.

1ere PARTIE

CONGELATION PARTIELLE D'UNE PARTICULE

1.1. ETUDE THEORIQUE DE LA CONGELATION PARTIELLE D'UNE PARTICULE

Tout au long de cette section nous supposons :

- ./ que la particule est isolée et sphérique,
- ./ que la congélation se développe radialement,
- ./ qu'une congélation de la moitié de la masse congéable de la particule considérée permet à la particule d'être reçue sur un lit dans des conditions technologiquement acceptables (et nous parlerons de parcours ou de durée de demi-congélation).
- ./ que les transferts de masse sont négligeables (en d'autres termes il n'y a pas perte de matière lors de la congélation de la particule).

Nous montrerons que ces hypothèses permettent d'exprimer les transferts de quantité de mouvement ("la particule se déplace") et de chaleur ("la particule se congèle") sous forme d'équations simples qui sont fonction notamment de la vitesse relative gaz-particule et qui se résolvent simultanément pour aboutir à des relations simples entre le diamètre de la particule et différentes grandeurs caractéristiques telles que la hauteur de chute, la température et la vitesse du gaz...

1.1.1. Equation de transfert de quantités de mouvement

1.1.1.1. Equations générales

./ La relation fondamentale de la dynamique veut que

$$\gamma = \frac{dv}{dt} = \frac{F}{m} \quad (1)$$

Dans le cas d'une particule sphérique de diamètre d , de masse spécifique e , animée d'une vitesse v et se déplaçant dans un courant gazeux de masse spécifique e' , de viscosité dynamique η' et animée d'une vitesse v' , les différents termes de la relation ci-dessus s'expriment ainsi :

- la vitesse : v , vitesse de la particule par rapport à l'enceinte,
- la masse :

$$m = \frac{\pi d^3}{6} e$$

- les forces extérieures : elles sont de deux sortes :
d'une part une force de pesanteur F_1 égale à

$$\frac{\pi d^3}{6} (e - e') g \approx \frac{\pi d^3}{6} e g$$

d'autre part une force de frottement que M. LONCIN (1961) établit à partir d'une relation entre deux invariants de similitude, les nombres de Newton et Reynolds,

$$F_2 = \frac{\pi d^2}{4} e' \frac{(v+v')^2}{2} \cdot f'(Re)$$

où $f'(Re)$ est une fonction du nombre de Reynolds : $Re = \frac{(v+v')}{\eta'} de'$

./ Le temps s'obtient par intégration de l'équation (1)

$$t = \int_{v_0}^v f_1(v) dv \quad (2)$$

./ L'espace parcouru par la particule s'obtient par intégration de l'expression de la vitesse en fonction du temps par rapport au temps :

$$H = \int_{t_0}^t f_2(t) dt \quad (3)$$

Les fonctions $f_1(v)$, $f_2(t)$ dépendent du régime d'écoulement : laminaire, intermédiaire, turbulent.

1.1.1.2. Développement des équations aux différents régimes

Equation en régime laminaire

limites : $0,0001 < Re < 2$

fonction de Reynolds : $f'(Re) = \frac{24}{Re}$

d'où :

$$\pm F_{ext} = \frac{\pi d^3}{6} \rho g \pm \frac{\pi d^2}{4} e' \frac{(v+v')^2}{2} \cdot \frac{24 \eta'}{(v+v') de'}$$

Le signe + correspond à l'ascension de la particule, le signe - à sa chute.

$$t = \int_{v_0}^v \frac{dv}{g \pm b(v+v')} \quad b = \frac{18 \eta'}{d^2 e'}$$

par intégration :

$$t = \pm \frac{1}{b} \cdot \ln [g \pm b(v+v')] + Cte \quad (4)$$

Equation en régime intermédiaire

limites: $2 < Re < 500$

fonction de Reynolds : $f'(Re) = \frac{18,5}{Re^{0,6}}$

d'où

$$\pm F_{ext} = \frac{\pi d^3}{6} \rho g \pm \frac{\pi d^2}{4} \cdot e' \cdot \frac{(v+v')^2}{2} \cdot \frac{18,5}{\left(\frac{v+v'}{\eta'} de'\right)^{0,6}}$$

$$t = \int_{v_0}^v \frac{dv}{g \pm c(v+v')^{1,4}} \quad c = 14 \cdot \frac{e'}{e} \cdot \frac{\eta'^{0,6}}{d^{1,6}}$$

où η' viscosité cinématique,
 Cette équation sera intégrée graphiquement.

Equation en régime turbulent

limites: $500 < Re < 200\ 000$

fonction de Reynolds : $f'(Re) = 0,45$

d'où

$$\Sigma F_{xt} = \frac{\pi d^3}{6} \rho g \pm \frac{\pi d^2}{4} \cdot e' \cdot \frac{(v+v')^2}{2} \cdot 0,45$$

$$t = \int_{v_0}^v \frac{dv}{g \pm a(v+v')^2} \quad a = \frac{1,35}{4d} \cdot \frac{e'}{e} \quad (5)$$

soit pour l'ascension de la particule :

$$t = \frac{1}{\sqrt{ag}} \operatorname{Arctg} \sqrt{\frac{a}{g}} (v+v') + ct_2 \quad (6)$$

et pour la chute de la particule :

$$t = \frac{1}{2\sqrt{ag}} \ln \frac{\sqrt{\frac{a}{g}} + (v+v')}{\sqrt{\frac{a}{g}} - (v+v')} + ct_2 \quad (7)$$

1.1.1.3. Formulation générale des équations précédentes.

Equation générale

Pour tous les régimes d'écoulement l'équation balistique peut se mettre sous la forme :

$$t = \int_{v_0}^v \frac{dv}{g \pm E(v+v')^n} \quad (8)$$

où E et n sont des constantes caractéristiques du régime d'écoulement.

Une simplification peut être apportée en posant que la vitesse du gaz dans l'enceinte est nulle. Cette présentation des calculs ne modifie pas l'allure des transferts, et l'influence de la vitesse du gaz sera étudiée en même temps que celle des autres paramètres.

Changement de variable

Posons :

$$X = \left(\frac{E}{g} \right)^{\frac{1}{n}} v$$

Par ce changement de variable l'équation (8) devient :

$$t = K \int_{x_0}^x \frac{dx}{X^n \pm 1} \quad t^*(X) = \frac{t}{K} \quad (9)$$

où

$$K = \pm \frac{1}{E^{\frac{1}{n}} g^{1-\frac{1}{n}}}$$

Le tableau 1 donne les fonctions $t^*(X)$ pour les trois régimes d'écoulement, la fig. 1 la représentation de ces fonctions, et le tableau 2 les valeurs des constantes spécifiques aux régimes.

Les tableaux 1 et 2, et la figure 1 seront utilisés lors de la résolution simultanée des équations de transferts en 1.1.3.

Régime		Chute	Chute	Ascension
	n	$v_0 > v_c$	$v_0 < v_c$	
Laminaire	1	$\int \frac{dx}{1-x} = \ln 1-x $	$\int \frac{dx}{1-x} = \ln 1-x$	$\int \frac{dx}{1+x} = \ln x+1$
Intermédiaire	1,4	$\int \frac{dx}{1-x^{1,4}}$ graphique	$\int \frac{dx}{1-x^{1,4}}$ graphique	$\int \frac{dx}{1+x^{1,4}}$ graphique
Turbulent	2	$\int \frac{dx}{1-x^2} = \frac{1}{2} \ln \left \frac{1+x}{1-x} \right $	$\int \frac{dx}{1-x^2} = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x}$	$\int \frac{dx}{1+x^2} = \text{Arctg } X$

$$t^* = \int \frac{dx}{1 \pm X^n}$$

Tableau 1 - Fonction $t^*(X)$

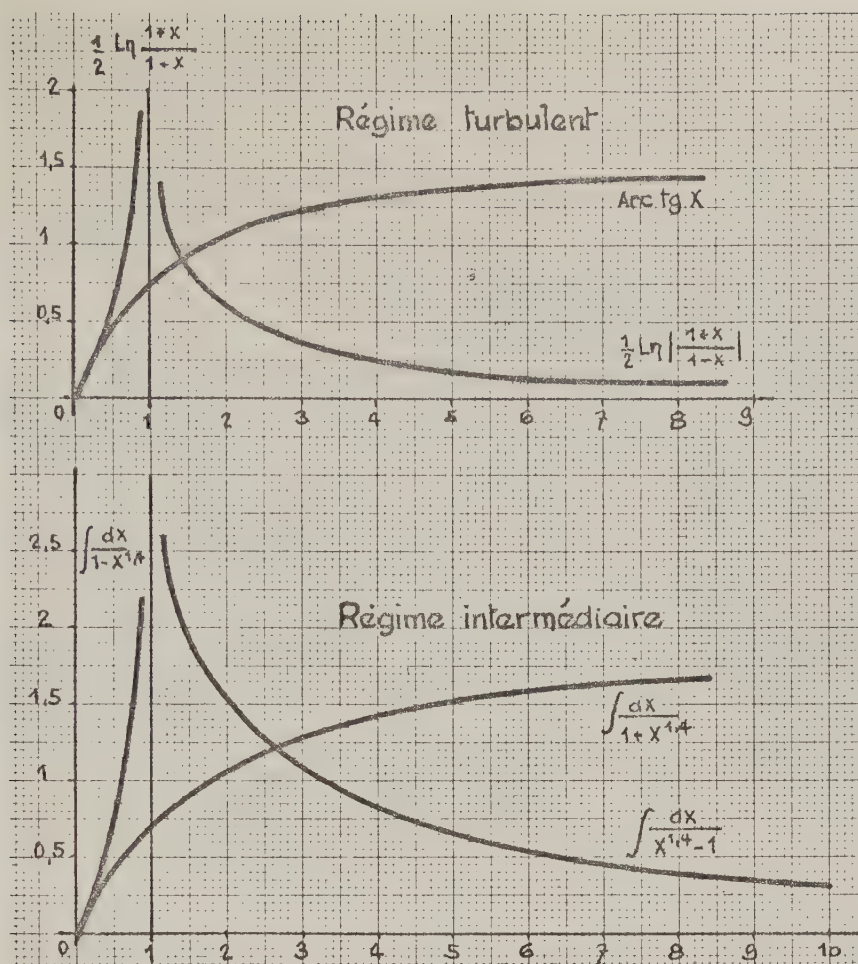


Figure 1 - Représentation graphique de $t^*(x)$

Régime	n	E	B	K
Laminaire	1	$\frac{18 \eta'}{d^2 e}$	$\frac{E}{g}$	$\frac{1}{E}$
Intermédiaire	1,4	$14 \frac{e'}{e} \cdot \frac{\nu^{0.6}}{d^{1.6}}$	$\left(\frac{E}{g}\right)^{0.715}$	$\frac{1}{E^{0.715} \cdot g^{0.285}}$
Turbulent	2	$\frac{1.35}{4d} \cdot \frac{e'}{e}$	$\left(\frac{E}{g}\right)^{0.5}$	$\frac{1}{E^{0.5} g^{0.5}}$

$$t = \frac{\nu}{g \pm E r^n} \quad x = B r \quad t = k / \frac{dx}{1 \pm x^n} = t^* \cdot k$$

Tableau 2 - Constantes de régime.

1.1.2. Equations de transferts de chaleur

Nous supposons que la congélation d'une particule se décompose en trois phases distinctes :

- refroidissement de la goutte pulvérisée,
- congélation de la goutte à température constante,
- refroidissement de la particule congelée.

La première phase et la moitié de la deuxième font l'objet du présent paragraphe.

1.1.2.1. Refroidissement

Dans un précédent travail (M. JENNEQUIN et Ph. DAUVOIS -1968) sur les transferts de chaleur en régime non stationnaire dans une particule sphérique, nous avons retenu une équation générale du temps de refroidissement dont l'expression était :

$$t = \frac{d^2}{4a^*} \cdot \frac{\ln \frac{T_c - T'}{T_c - T_l} + \ln C}{\mu^2} \quad (10)$$

où

$$a^* : \text{diffusivité thermique} = \frac{k}{e \cdot C_p}$$

avec :

k : conductibilité thermique du liquide

C_p : chaleur spécifique du liquide

T_c : température de congélation

T_l : température initiale du liquide

T' : température uniforme du gaz

μ^2 : fonction de $\frac{\alpha' d}{k'}$

avec

k' : conductibilité thermique du gaz

Pour de petites particules il est logique de supposer que les transferts superficiels sont limitants et que la température au sein de la particule est uniforme. Les équations de transferts s'en trouvent considérablement simplifiées :

- flux de chaleur transmis du gaz à la particule :

$$- \frac{d\phi}{dt} = \alpha' \pi d^2 (T - T')$$

- ce flux entraîne une élévation de température de la particule donnée par :

$$d\phi = \frac{\pi d^3}{6} e C_p dT$$

soit :

$$\frac{dT}{T-T'} = \frac{6\alpha'}{d e \varphi} dt$$

et par intégration :

$$\boxed{t = \frac{d e \varphi}{6\alpha'} \ln \frac{T_i - T'}{T - T'}} \quad (11)$$

1.1.2.2. Congélation

Nous supposons également qu'au cours de la congélation les transferts superficiels sont limitants. En conséquence la température de la particule est uniforme et constante. Nous verrons lors de la discussion que cette hypothèse n'est valable qu'en congélation partielle.

Les conditions de régime stationnaire se trouvent ainsi établies et l'équation du flux de chaleur du gaz vers le front de congélation s'écrit :

$$-\frac{d\phi}{dt} = \pi d^2 \alpha' (T_c - T')$$

La quantité de chaleur transmise est égale à la chaleur latente de solidification :

$$d\phi = 4\pi x^2 L \rho_g dx$$

d'où :

$$t = \int_{t_0}^t \frac{4 L \rho_g x^2}{6\alpha' (T_c - T')} dx$$

avec :

$2x$ = diamètre du front de congélation.

et :

$$\boxed{t = \frac{L \rho_g d}{6\alpha' (T_c - T')} (1 - \delta^3)} \quad (12)$$

δ^3 : fraction en poids non encore congelé : $0,8 < \delta < 1$

Remarque

Le coefficient de transmission superficiel α' commande l'intensité du flux de chaleur entre le gaz et la particule au niveau de la couche limite de gaz. Il dépend de la nature du gaz et des conditions d'écoulement. Des relations empiriques ont été établies entre plusieurs invariants de similitude :

$$Nu: \text{nombre de Nusselt} = \frac{\alpha' d}{k'}$$

$$Re: \text{nombre de Reynolds} = \frac{v d e'}{\eta'}$$

$$Pr: \text{nombre de Prandtl} = \frac{\frac{\rho'}{k'}}{\frac{e' c_p'}{k'}}$$

Pour les gaz le nombre de Prandtl est suffisamment voisin de 1 pour être négligé.

Nous avons retenu une relation présentée sous forme graphique à partir de la relation de FROSSELING proposée par M. LONCIN (1969), LAVANDER W.J. et PEI, D. Ct (1966) et de celle de MAC ADAMS (1964) pour des nombres de Reynolds supérieurs à 100.

Connaissant le nombre de Reynolds nous pouvons ainsi déterminer α' (fig. 2.)

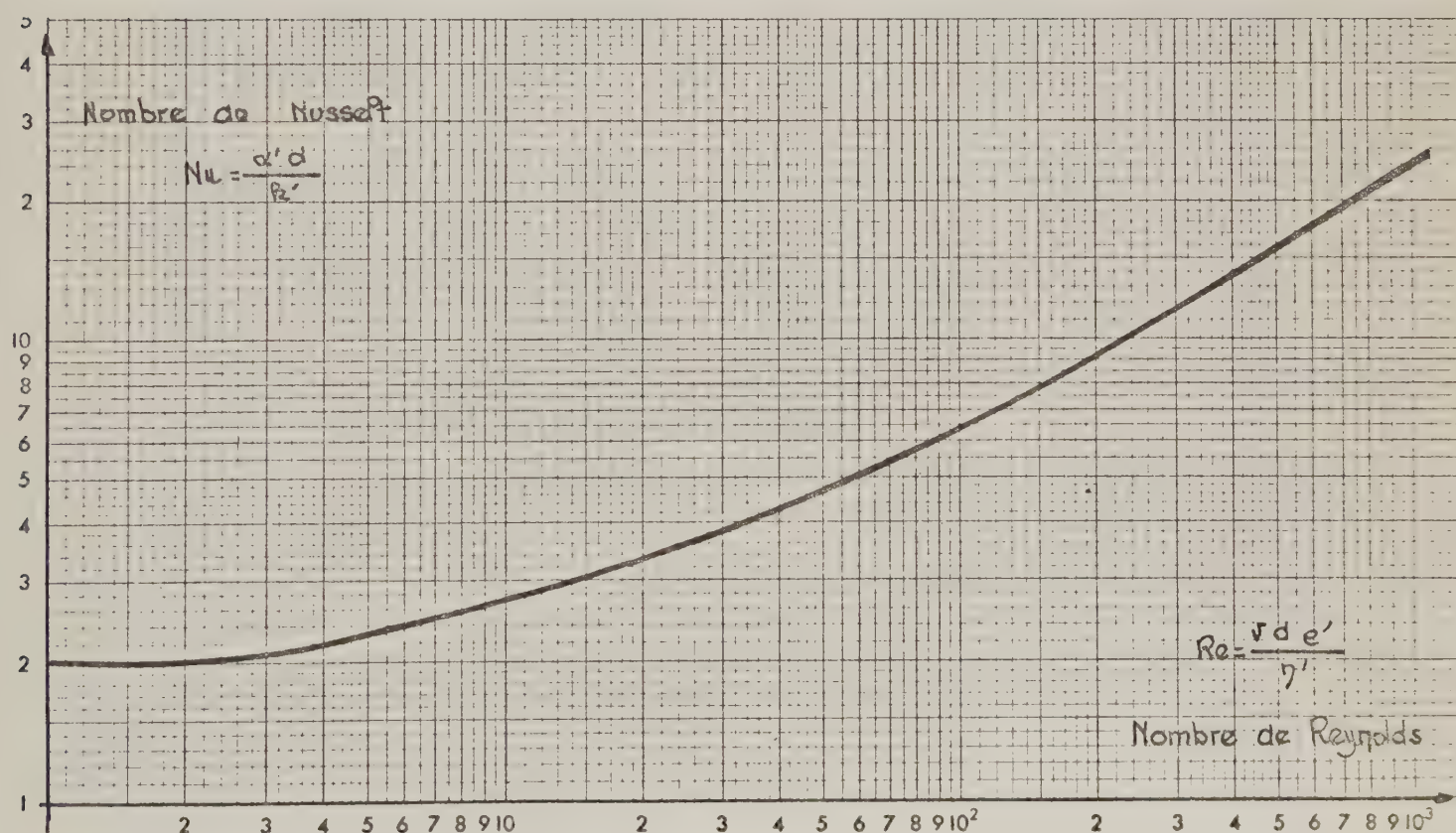


Fig. 2 : Coefficient superficiel de transfert.

$X = Bv$ changement de variable (B constante de changement de variable).

$$I_x - I_{x_0} = \int \frac{dx}{1 \pm x^n} \quad \text{valeur de l'intégrale dans l'intervalle } v_1, v_0$$

(v_0 vitesse initiale)

$$t = K (I_x - I_{x_0}) \quad \text{temps total (} K \text{ constante d'écoulement).}$$

Δt = écart de temps dans l'intervalle de vitesse.

$$v^* = \frac{v_1 + v_2}{2} \quad \text{vitesse moyenne de la particule.}$$

$$\Delta H = v^* \Delta t \quad \text{résolution graphique de l'équation (3)}$$

ΣH = équation d'espace.

$$Re^* = \frac{v^* d e'}{\eta'} \quad \text{nombre de Reynolds moyen dans l'intervalle.}$$

$$Nu^* = f(Re^*) \quad \text{nombre de Nusselt moyen correspondant (fig. 2)}$$

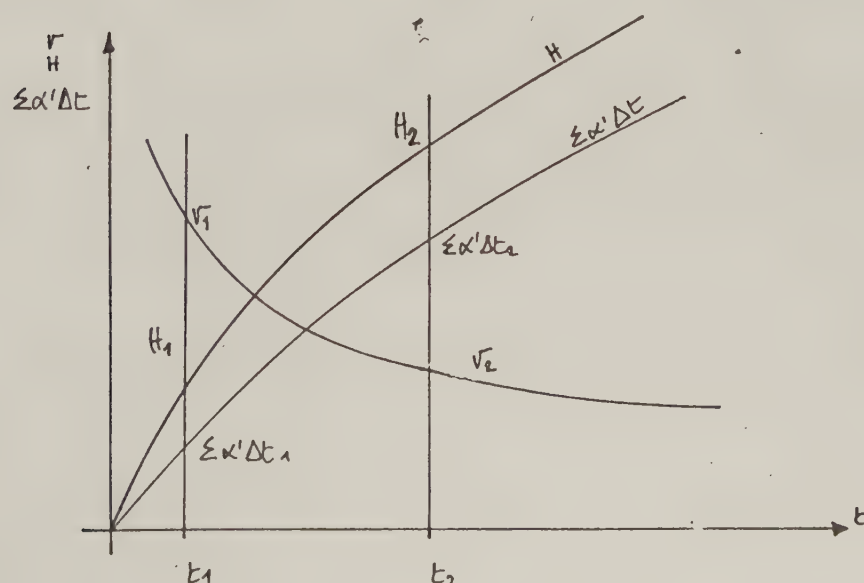
$$\alpha' = \frac{Nu^* \cdot k'}{d} \quad \text{coefficient de transferts superficiels moyen}$$

$\alpha' \Delta t$ = quantité de chaleur transmise dans l'intervalle considéré,

$\Sigma \alpha' \Delta t$ = quantité totale de chaleur transmise entre v_0 et v_2 .

Sur un graphique, fig. 3, nous portons en abscisse le temps et en ordonnée. la vitesse de la particule, l'espace parcouru, la quantité de chaleur transmise. Ce graphique n'est valable que pour des conditions précises de diamètre de particule, température de gaz, trajectoire.

Fig. 3 - Représentation graphique de la résolution simultanée des équations de transferts.



A l'aide de ce graphique il est possible, connaissant la vitesse initiale de la particule (qui peut être différente de celle prise comme limite d'intégration) de déterminer à partir d'une des quatre grandeurs concernées la valeur des trois autres.

Cette propriété est particulièrement intéressante puisqu'elle évite notamment les séries fastidieuses de calculs à effectuer quand la vitesse initiale de la particule est modifiée.

1.1.3.3. Application numérique

A partir des caractéristiques physiques du gaz et de la particule (annexe 1), nous allons développer numériquement le schéma proposé pour une température de gaz de -50°C , un diamètre de particule de 1.10^{-3} m, et une vitesse ascensionnelle initiale de 20 m/s. La vitesse de la particule de 20 m/s correspond au maximum noté lors des essais de pulvérisation.

v	X	ΔT_x	t	Δt	Σt	v_m	ΔH	ΣH	Re	Nu	α'	$\alpha' \Delta t$	$\Sigma \alpha' \Delta t$	$d = 1.10^{-3}$ m $T' = -50^{\circ}\text{C}$ Ascension et chute
20	4,4			0,82		18	0,33		1800	34	580	40,8		
16	3,5	0,04	0,02	0,04	0,02	14	0,66	0,33	1475	29	500	23,2	10,8	
12	2,6	0,14	0,06	0,03	0,06	11	0,3	0,99	1150	25	485	13,6	34	
10	2,2	0,1	0,09	0,04	0,09	9	0,36	1,29	950	22	375	14,8	47,6	Régime intermédiaire $C = 1,17$ $C^{0,75} = 1,1$ $K = 0,475$ $B = 0,22$
8	1,7	0,3	0,13	0,066	0,13	7	0,45	1,65	735	19	325	21,4	62,4	
6	1,3	0,4	0,19	0,074	0,19	5,75	0,42	2,1	605	17	220	21,5	83,8	
4,5	1	0,6	0,27		0,27			2,52					105,3	
4,5	1			0,17		3,3	0,56		345	12,4	210	36		Régime turbulent $a = 0,47$ $a^{0,5} = 0,685$ $K = 0,467$ $B = 0,22$
2	0,4	0,36	0,17	0,09	0,44	1,5	0,13	3,1	158	7,8	131	12	141,3	
1	0,2	0,55	0,26	0,09	0,53	0,5	0,05	3,22	52	4,5	72	6,75	153	
0	0,	0,75	0,35		0,63			3,27					161	
0	0,			0,06		0,25	0,014		20	3,4	58	0,3		
0,5	0,1	0,72	0,06	0,05	0,69	0,75	0,043	0,014	79	5,4	92	5,25	163	
1	0,2	0,24	0,11	0,14	0,74	1,5	0,208	0,057	158	8	126	18,8	168	
2	0,4	0,53	0,25	0,65	0,88	3	1,86	0,265	315	11,5	196	128	187	
4	0,9	1,9	0,9	0,45	1,53	4,3		2,125	450	14,2	232	108	315	
4,5	1				1,98		2	4,125					423	

Tab. 3 - Calcul des transferts pour $T' = -50^{\circ}\text{C}$ et $d = 1.10^{-3}$ m.

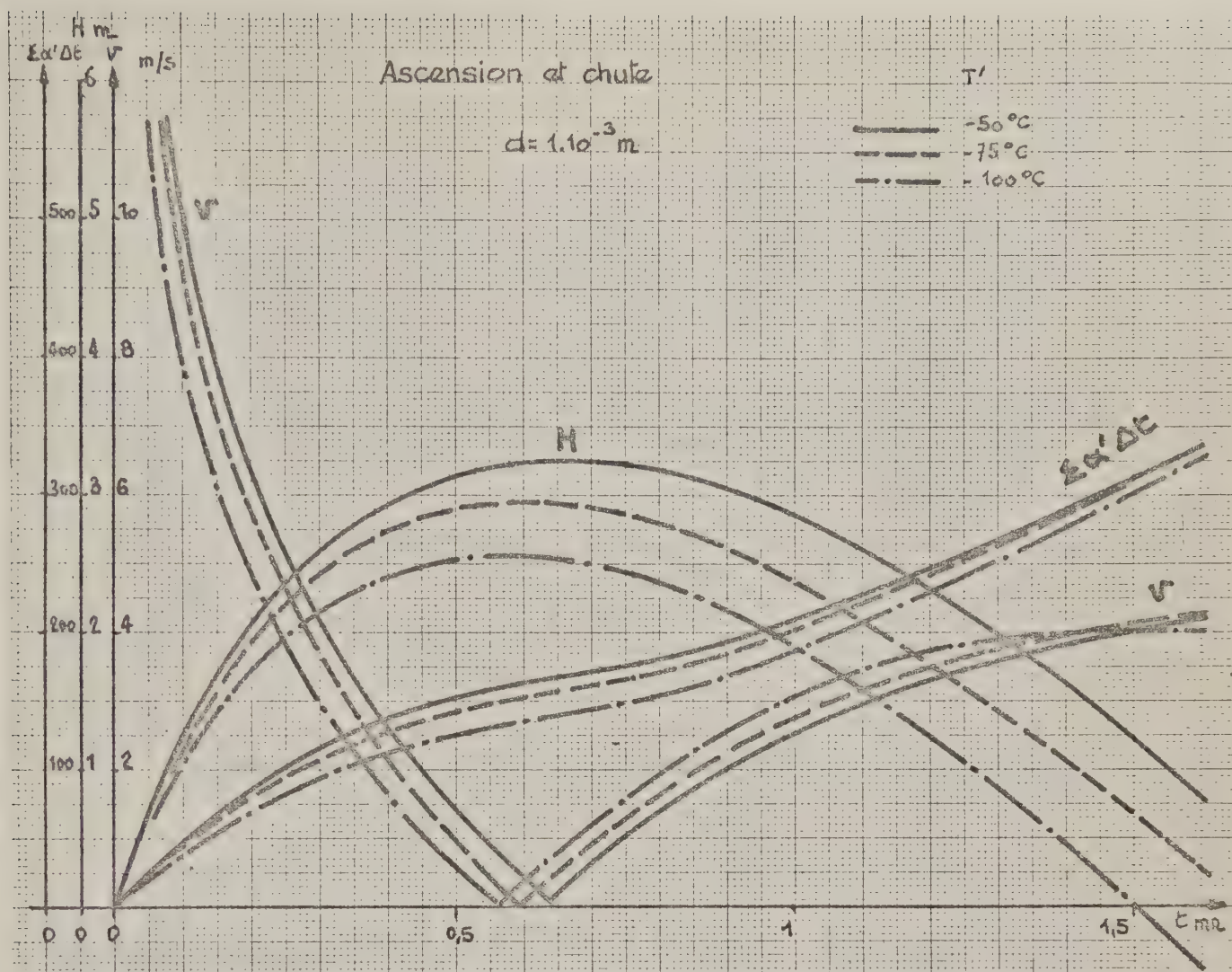


Fig. 4. - Représentation graphique des transferts calculés tab. 3.

Le tableau 3 est établi pour une seule température de gaz -50°C , mais nous avons porté sur le même graphique fig. 4 les résultats obtenus avec un gaz à -50°C , -75°C , -100°C .

A -100°C la vitesse limite de la particule est inférieure à celle calculée aux autres températures car elle correspond à un régime d'écoulement différent. En effet en régime turbulent la vitesse limite est une fonction croissante de la température, alors qu'elle est une fonction décroissante en régime intermédiaire.

Au sommet de la trajectoire, l'écoulement est laminaire mais nous le négligerons car il se développe pendant un temps très court où les déplacements et les transferts de chaleur sont très faibles. Cette remarque n'est valable que pour des particules supérieures à $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

Les temps de refroidissement et demi-congélation sont déterminés sur le graphique pour chaque valeur des équivalents de transferts calculée par les équations (13) et (14), ainsi que la hauteur de chute.

1.1.4. Influence des divers paramètres sur la congélation partielle d'une particule

L'étude des transferts en congélation pouvait être définie comme l'examen de l'influence des différents paramètres opératoires (température du gaz, hauteur de chute, vitesse de la particule, ...) sur le diamètre congelable dans des conditions économiques optimales de fonctionnement. Nous allons utiliser ce mode de présentation pour exposer les résultats de notre étude théorique.

Les conditions de fonctionnement de base choisies sont les suivantes:

- température du gaz : -50°C ,
- hauteur de l'enceinte : 5 m.
- vitesse initiale de la particule : 20 m/s.
- vitesse du gaz : 0 m/s.

A l'exception du paramètre étudié, les autres conditions seront maintenues constantes.

1.1.4.1. Influence de la température du gaz

La température du gaz intervient d'une part dans le calcul de la quantité de chaleur transmise, d'autre part dans le calcul des équivalents de transferts.

Dans le premier cas c'est une fonction du rapport des températures absolues, dans le second c'est une fonction de la différence de température entre le gaz et la particule, ce qui explique la grande différence des variations enregistrées pour les deux termes des équations de transferts. (fig. 5)

En conséquence la température a une forte influence sur le diamètre congelable mais sans intervenir pratiquement sur les transferts (par unité d'écart de température).

La fig. 5 donne également le diamètre congelable en fonction de la température du gaz et il apparaît qu'il est possible d'obtenir des particules partiellement congelées de 0,5 à 1 mm suivant la trajectoire dans des conditions industrielles économiques.

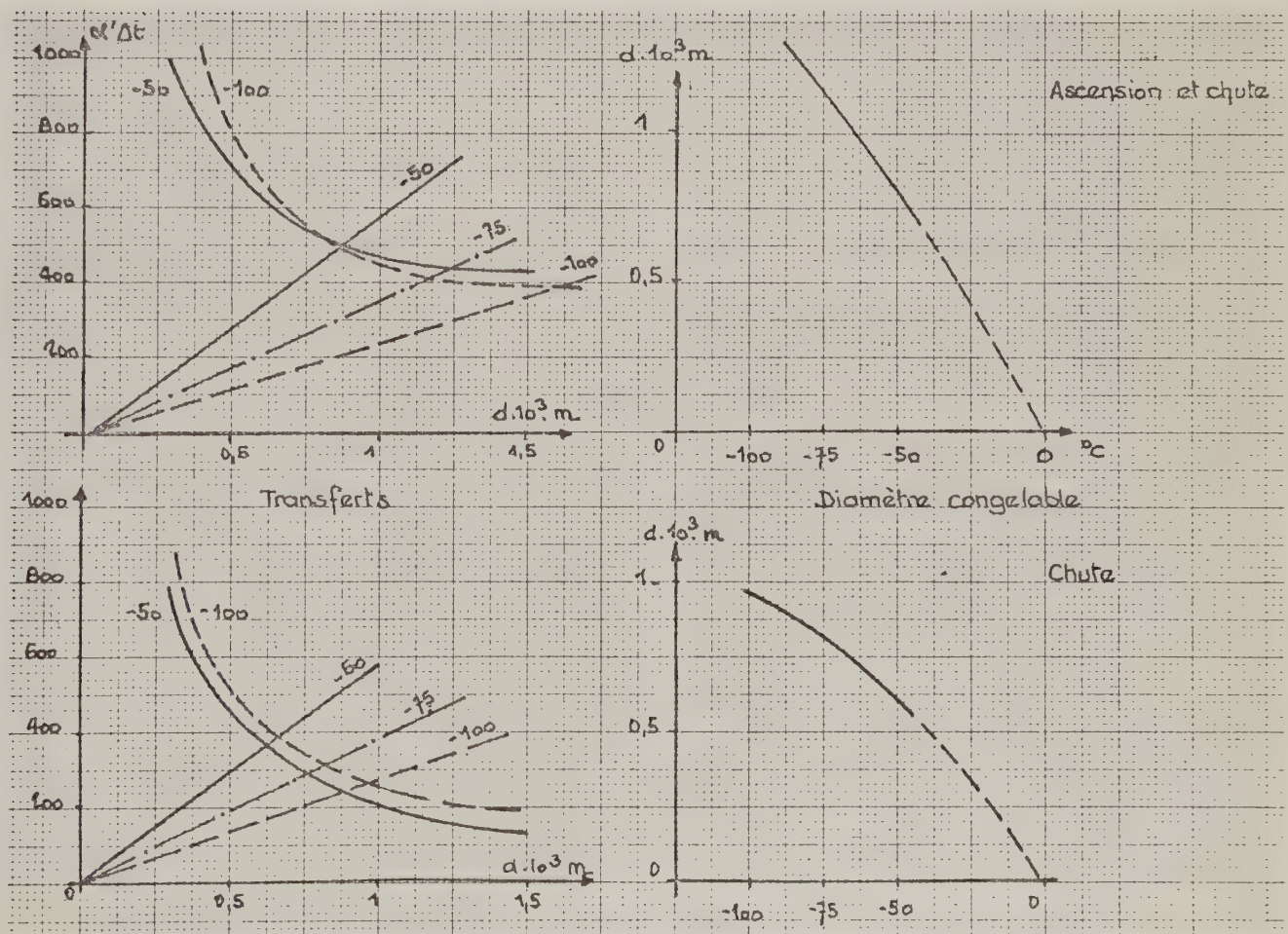


Fig. 5 - Influence de la température du gaz.

1.1.4.2. Influence de la vitesse du gaz

Pour une hauteur d'enceinte déterminée, la vitesse du gaz influence considérablement le temps de séjour de la particule dans l'enceinte pour autant que cette vitesse soit assez proche de la vitesse limite de la particule.

En supposant que la particule est seule dans l'enceinte, il est possible théoriquement de la congeler partiellement quel que soit son diamètre en ajustant la vitesse du gaz en conséquence.

Nous verrons ultérieurement que d'une part les particules sont de diamètre hétérogène et que d'autre part il est nécessaire en lyophilisation de ne pas avoir de particules inférieures à un diamètre donné par la vitesse du flux de vapeur. En conséquence il est souhaitable d'envoyer les petites particules en congélation et ces résultats montrent l'importance que peut avoir la vitesse du gaz.

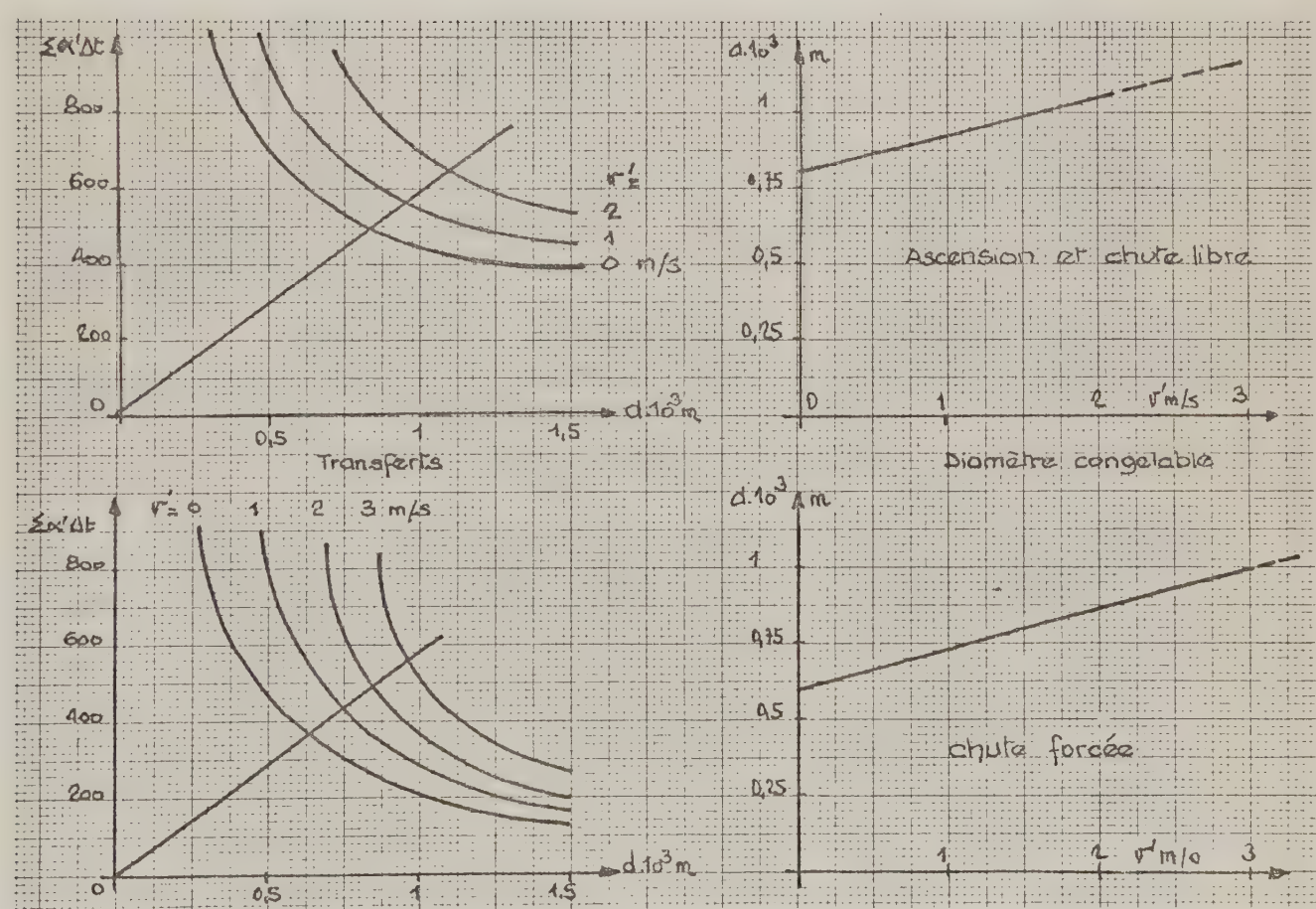


Fig. 6. Influence de la vitesse du gaz.

1.1.4.3. Influence de la vitesse de la particule

Il y a lieu pour cette étude de faire une distinction entre les deux types de trajectoire :

- en chute forcée la vitesse de la particule tend vers sa vitesse limite et sa vitesse initiale va être déterminante.
- en ascension et chute libre la vitesse initiale de la particule fixe la hauteur d'ascension. Cette vitesse est donc fixée à priori pour une bonne utilisation de la hauteur totale de l'enceinte.

Nous limiterons donc notre recherche au choix de la vitesse de la particule dans le cas d'une chute forcée.

Le rapport $\alpha' \Delta t / \Delta H$ traduit la quantité de chaleur transmise pour un élément de trajectoire en fonction de la vitesse.

Pour des nombres de Reynolds supérieurs à 100, le calcul de ce rapport est immédiat, en effet :

$$\frac{\alpha' \Delta t}{\Delta H} = \frac{\alpha'}{v} \quad Nu = 0,37 \left(\frac{v \cdot d \cdot e'}{\eta'} \right)^{0,6}$$

d'où :

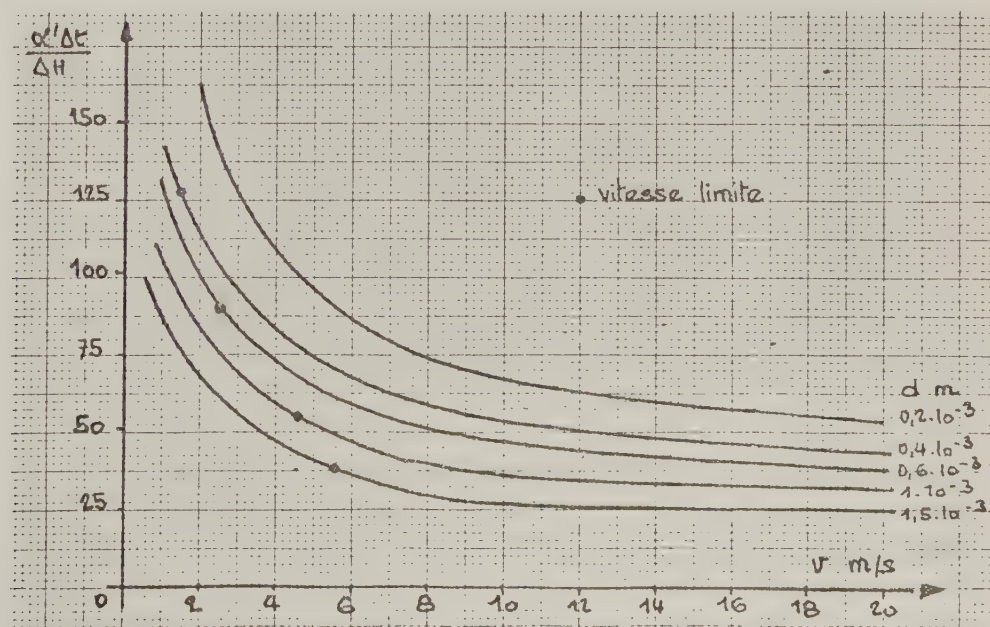
$$\frac{\alpha' \Delta t}{\Delta H} = \frac{0,37 \cdot k' \cdot e'^{0,6}}{d^{0,4} v^{0,4} \eta'^{0,6}}$$

Pour des nombres de Reynolds compris entre 2 et 100 il faut utiliser le tableau de calcul 3.

D'où la représentation graphique fig. 7 du rapport $\frac{\alpha' \Delta t}{\Delta H}$ en fonction de la vitesse de la particule.

Cette figure montre qu'il est souhaitable d'avoir une vitesse initiale de la particule la plus faible possible ; toutefois pour les particules de diamètre élevé cette condition est beaucoup moins impérative.

Fig. 7 - Influence de la vitesse de la particule.



1.1.4.4. Influence de la hauteur de congélation

Dans des conditions de température et vitesse de gaz et de vitesse initiale de la particule, il est intéressant de comparer le diamètre congelable en fonction de la hauteur de congélation pour les deux types de trajectoire que nous avons choisis.

Les courbes fig. 8 montrent d'une part l'importance de ce choix et d'autre part la possibilité de congeler partiellement des particules de $1 \cdot 10^{-3}$ m dans des enceintes de hauteur industriellement économique.

Sur cette même figure sont représentées les variations de la hauteur pour une congélation totale. Les hauteurs de congélation sont calculées à partir des équations (11) et (12) et bien que nos hypothèses ne soient peut être plus applicables, ces valeurs sont indicatives car les valeurs réelles ne peuvent être que supérieures : en effet s'il y a refroidissement de la couche congelée en même temps que congélation, les transferts de chaleur sont plus faibles du fait d'un écart de température plus faible entre gaz et surface de la sphère, et la vitesse de congélation diminue en conséquence.

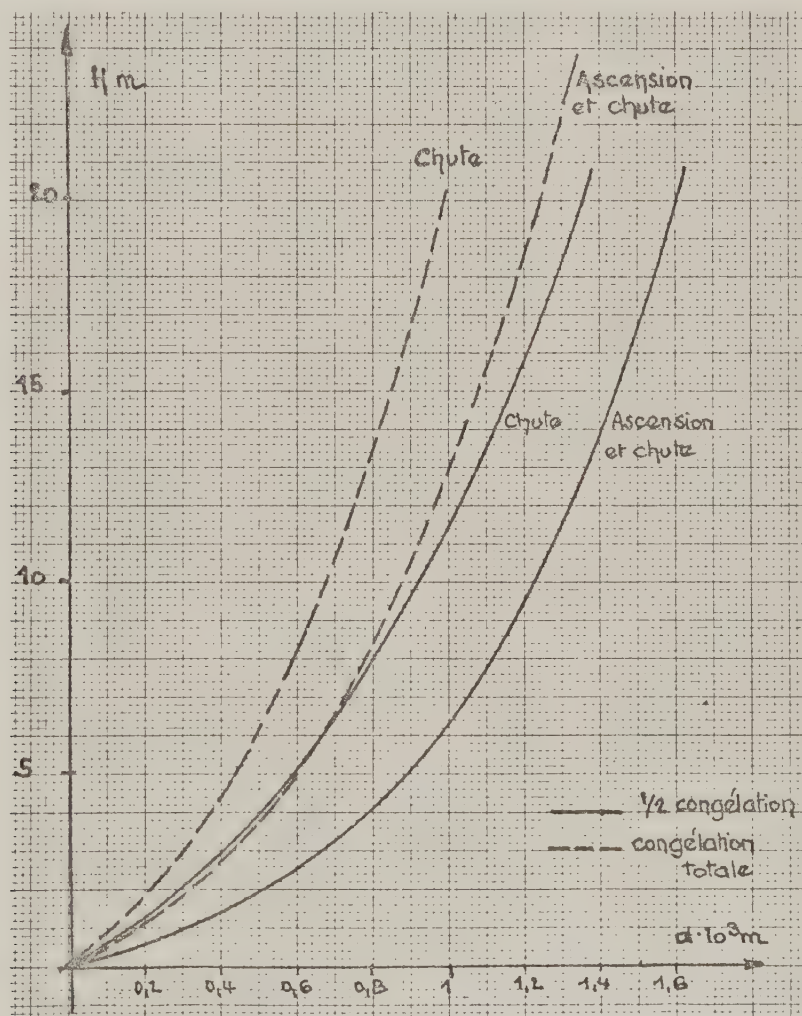


Fig. 8 - Influence de la hauteur de congélation.

1.1.4.5. Conclusions relatives à l'influence des divers paramètres

La congélation partielle de particules de 1.10^{-3} m de diamètre est possible dans des conditions de températures telles que le fluide cryogénique utilisé soit industriellement économique. Sous réserve que le choix de ce diamètre soit compatible avec des caractéristiques de fonctionnement en lyophilisation intéressantes, la hauteur de congélation n'excède pas 5 m. Ces valeurs doivent être confirmées expérimentalement.

1.2. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CONGELATION PARTIELLE

D'UNE PARTICULE

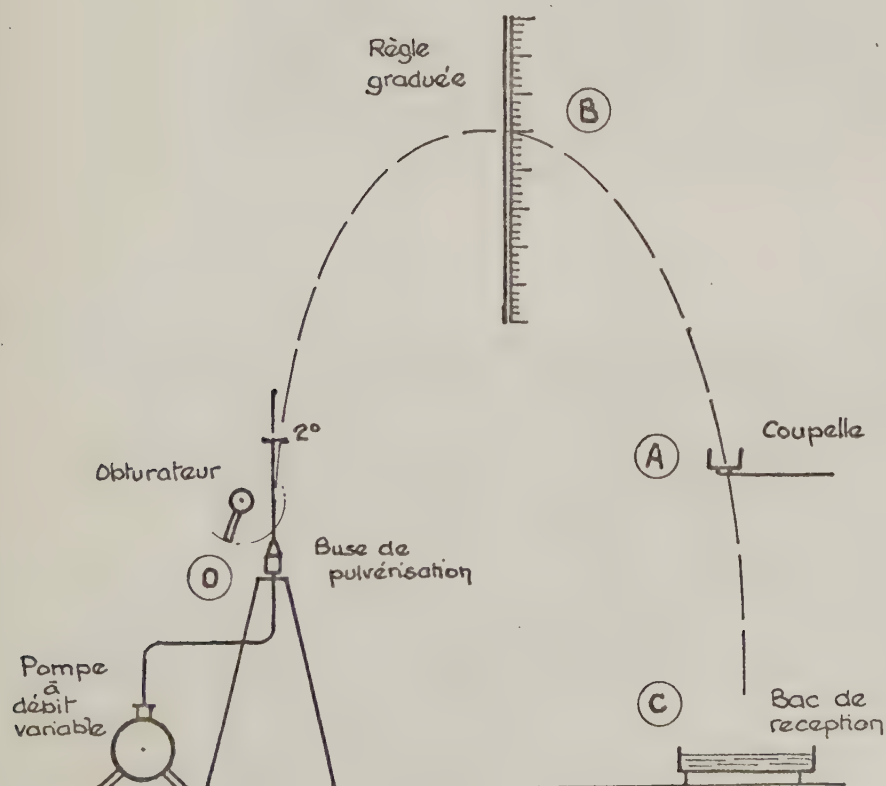
La plus part des équations de départ utilisées lors de l'étude des transferts de chaleur et de quantité de mouvement ayant été maintes fois vérifiées par la pratique, nous nous sommes seulement attaché à vérifier la validité des hypothèses spécifiques que nous avons été amené à poser.

1.2.1. La particule est-elle isolée ?

L'hypothèse de particules isolées est-elle valide en réalisation industrielle où toutes les particules sont issues d'un même jet ?

Pour répondre à cette question nous avons comparé des valeurs de hauteur d'ascension et de durée de parcours obtenues par le calcul et par l'expérience.

1.2.1.1. Schéma de l'appareillage



A l'aide du montage ci-contre pour un débit donné nous mesurons :

- le diamètre des particules en photographiant un échantillon recueilli dans l'azote liquide en A
- la hauteur de l'ascension par appréciation visuelle en B.
- le temps de parcours O, B, C pris entre l'ouverture de l'obturateur O et l'arrivée des gouttes sur la surface du bac C.

L'appareillage est situé dans un local, à température ambiante, non ventilé. Les expériences sont réalisées avec de l'eau.

Fig. 9 - Schéma de l'appareillage de mesures balistiques.

1.2.2. Résultats

Les courbes ci-dessous (fig.10 et 11) montrent donc qu'une particule pulvérisée se comporte comme si elle était seule et que sa vitesse initiale est celle du jet liquide à la sortie de la buse de pulvérisation.

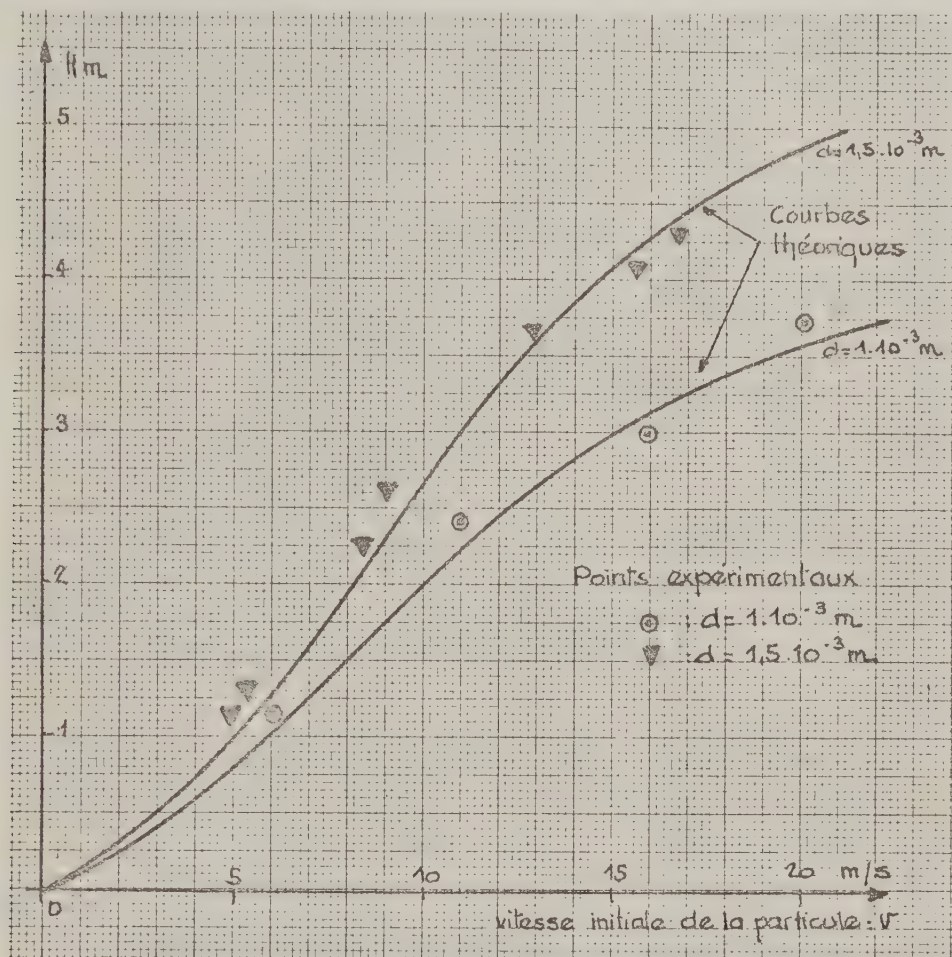


Fig. 10 - Hauteur d'ascension.

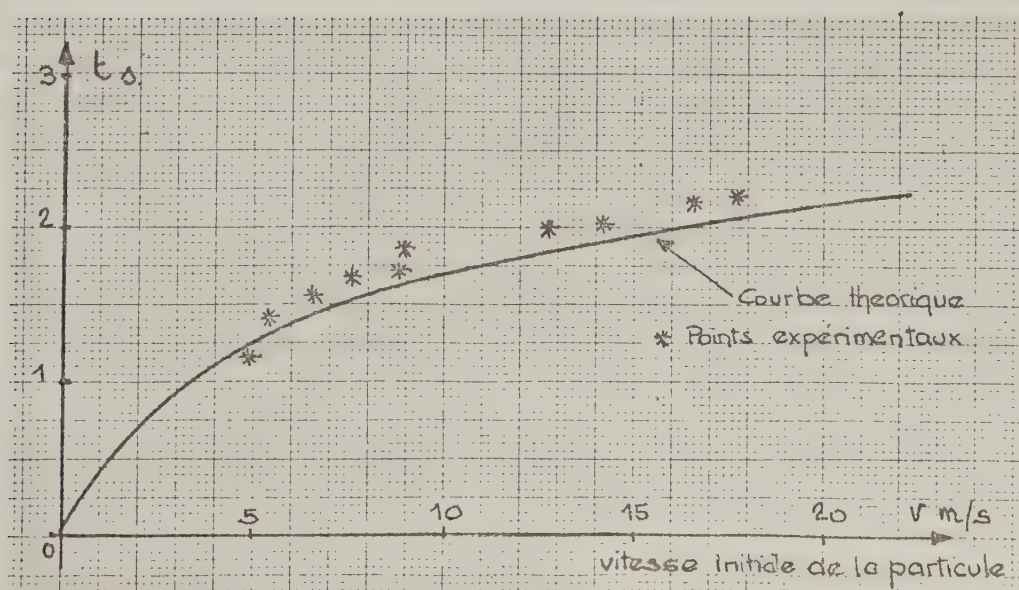


Fig. 11 - Temps de parcours.

1.2.2. La particule est-elle sphérique ?

La fig. 12 ci-dessous présente la copie d'une photographie de particules de glace congelées dans l'enceinte décrite en 1.2.4.2. pour une température de gaz de -60°C . Elle montre que les particules peuvent être assimilées à des sphères.

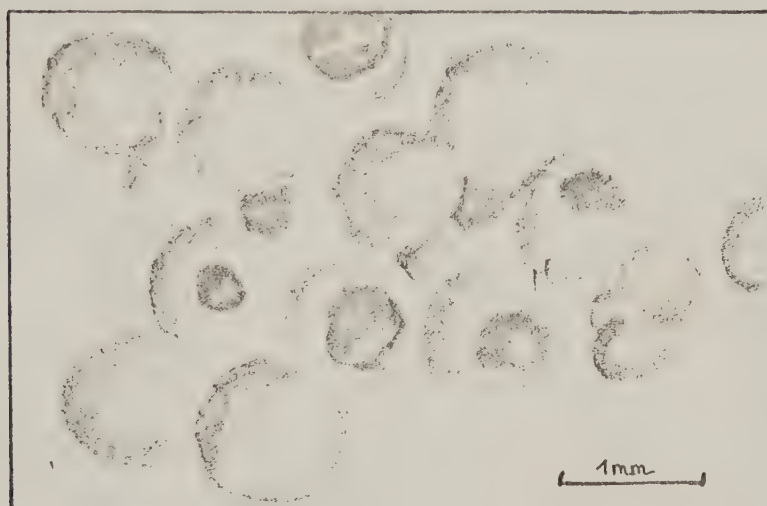


Fig. 12 - Copie d'une photographie de particules de lait congelées dans une atmosphère à -50°C .

1.2.3. Le front de congélation progresse-t-il radialement ?

Pour vérifier cette hypothèse nous nous appuierons sur deux observations :

La première a été faite par GUILLAUME (1969) qui a filmé la progression du front de congélation à partir de la surface vers le centre, lors d'expériences sur la congélation sous-vide de demi-sphères.

La deuxième est faite sur la figure 12, où quelques particules apparaissent partiellement creuses. Cette forme particulière ne peut être obtenue que par un éclatement sous l'effet de tensions internes dues à la congélation de liquide, d'une carapace de glace préalablement formée. Si une particule reste immobile par rapport à ses axes au cours de sa chute, deux poles sont soumis à des transferts plus faibles que le reste de la surface, constituant ainsi des zones de moindre résistance. Il y a donc formation d'un front continu mais non uniforme.

La détermination du coefficient de transferts superficiels à partir de relations empiriques entre le nombre de Nusselt et le nombre de Reynolds suppose que le transfert est uniforme sur toute la surface de la particule. La progression radiale du front de congélation est une représentation semblable.

1.2.4. Un coefficient de congélation de 0,5 est-il adéquat ?

1.2.4.1. Introduction

Les dimensions de l'enceinte de congélation sont très importantes aussi avons-nous choisi de réaliser un montage préliminaire simple et peu onéreux afin de vérifier la validité de l'hypothèse fondamentale de la congélation partielle.

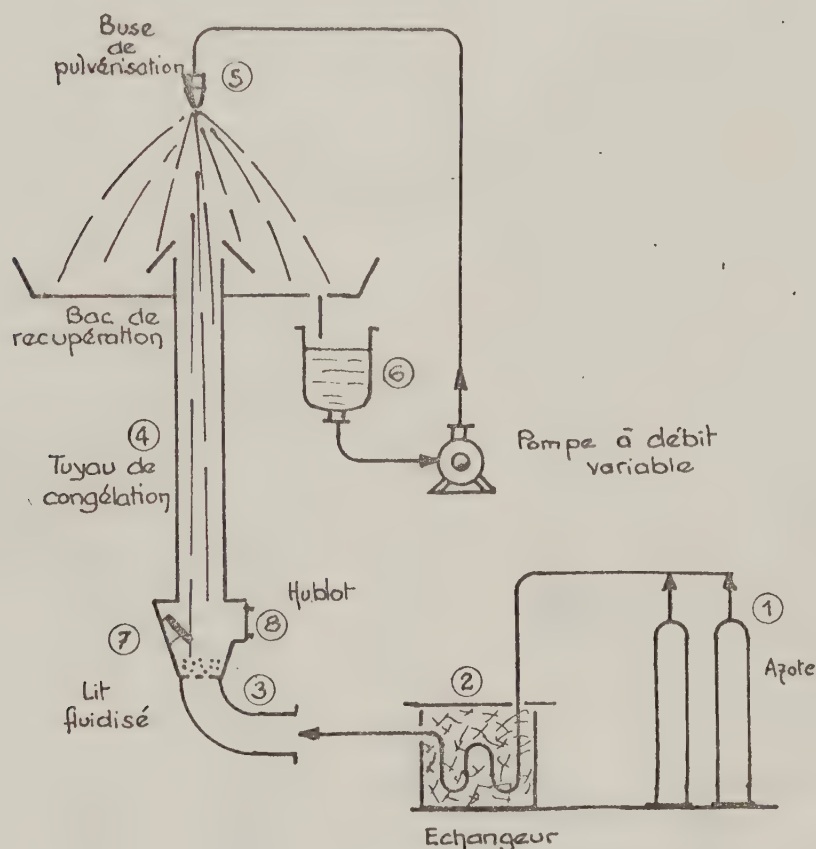


Fig. 13 - Montage expérimental préliminaire.

L'azote gaz sous pression en (1) est refroidi à -50°C sur un échangeur (2), traverse une toile perforée support du lit fluidisé (3) et s'échappe par le tuyau de congélation (4) de 0,14 m de hauteur. Le lait est pulvérisé par la buse (5) et en grande partie recyclé vers le groupe de pompage (6).

Contrôlée par le hublot (8), la congélation partielle est jugée suffisante lorsqu'une particule arrivant sur la toile (7) ruisselle au lieu de s'écraser.

Nous avons obtenu une valeur maximale du diamètre de $0,6 \cdot 10^{-3}$ m en pulvérisant du lait à 25% de matières sèches, ce qui correspond à un coefficient de congélation de 0,32.

La répétitivité de ce résultat ainsi que la qualité de la fluidisation nous ont alors permis de réaliser sans risques l'enceinte aux dimensions suffisantes pour expérimenter la pulvérisation de bas en haut et de haut en bas, à diverses températures.

1.2.4. 2. Montage expérimental à l'échelle industrielle.

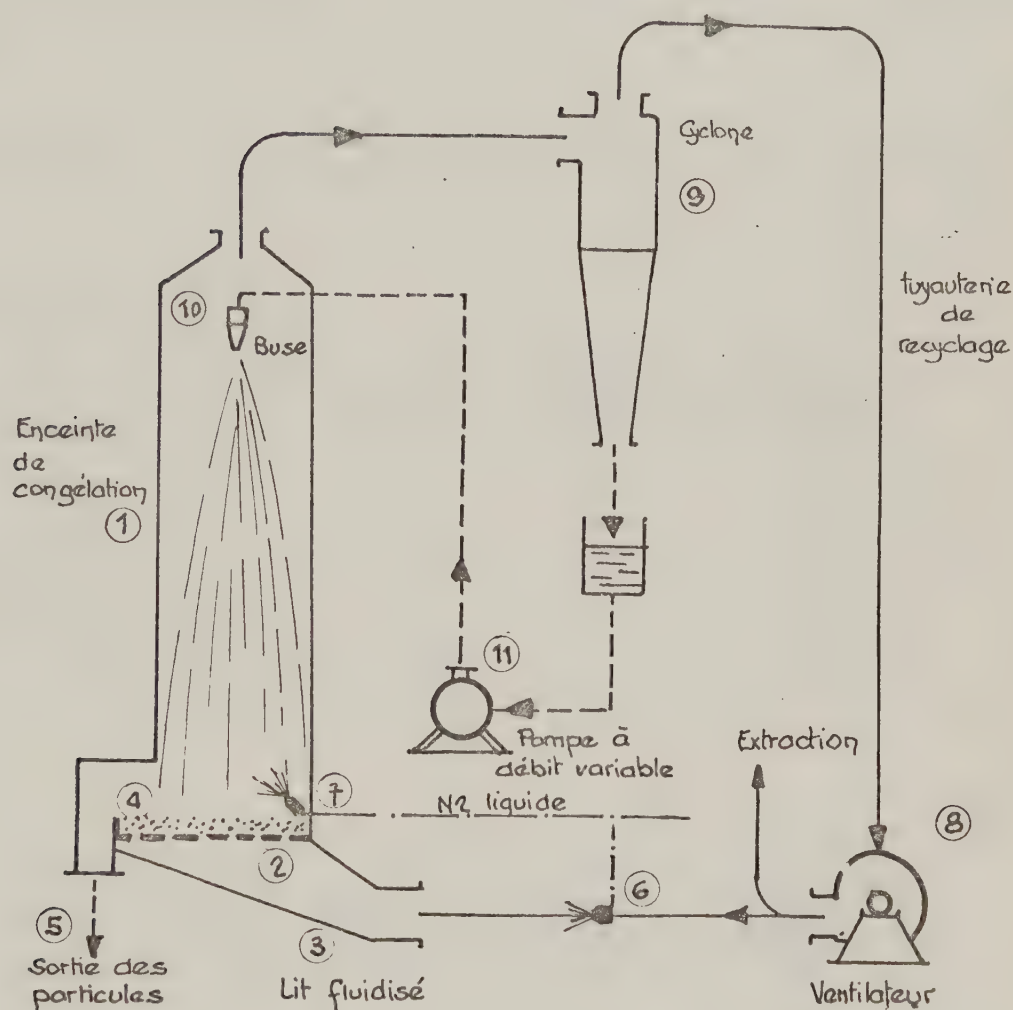


Fig. 14 - Enceinte de congélation avec lit fluidisé.

L'enceinte de congélation (1) est un assemblage vertical d'une hauteur de 5 m formé d'éléments cylindriques calorifugés de 1,2 m de diamètre.

A la base de ces éléments une toile perforée (2) sert de support au lit fluidisé, tandis qu'un caisson (3) assure la répartition du gaz sous la sole de fluidisation. Le lit fluidisé comporte une zone (4) d'homogénéisation des températures de particules avant leur sortie en (5).

Les frigories sont apportées par détente d'azote liquide dans le flux d'azote gaz en (6) et (7). L'injection (6) fixe la température sous la sole, l'injection (7) celle de congélation.

La vitesse du gaz dans l'enceinte est réglée par un variateur de vitesse monté sur la transmission du ventilateur (8). Les fines particules entraînées par le courant gazeux sont recueillies au cyclone (9).

Les postes de pulvérisation (10) sont alimentés par le groupe de pompage (11).

Pour la détermination du coefficient de congélation, le lit fluidisé est supprimé et les échantillons sont recueillis à son niveau dans une coupelle où les particules congelées ruissellent sur un déflecteur. L'échantillon est versé dans l'azote liquide, (ce qui ne le modifie plus) et analysé par photographie.

L'eau a été choisie pour réaliser cette série d'expériences, car les conditions de manipulation et de nettoyage avec le lait sont très astreignantes. Par ailleurs la conductibilité thermique de ces deux liquides est très voisine.

1.2.4.3. Résultats

Ref.	Température du gaz °C	Vitesse du gaz m/s	Diamètre congelé $\times 10^3$ m	Coefficient de congélation
101	-100	0.7	1.3	0.29
102	-100	1.2	1.5	0.26
103	-75	0.76	1.1	0.21
104	-75	1.32	1.4	0.18
91	-50	0.81	1.1	0.125
105	-15	0.85	0.7	0.135

Tableau 5 - Pulvérisation de haut en bas.

Ref.	Température du gaz °C	Vitesse du gaz m/s	Diamètre congelé 10^3 m	Coefficient de congélation
107	-100	0.7	1.7	0.5
108	-75	0.76	1.6	0.51
90	-50	0.81	1.5	0.26

Tableau 6 - Pulvérisation de bas en haut.

Le diamètre congelé correspond aux plus grosses particules qui ne s'écrasent pas sur la toile déflectrice après leur chute.

Le coefficient de congélation est le rapport des équivalents de transferts calculés pour une congélation totale à la quantité transmise à la particule pendant son déplacement dans l'enceinte (valeur calculée également déduction faite de l'équivalent des transferts correspondant au refroidissement).

Ces expériences donnent également la variation du diamètre congelable en fonction de la température du gaz : fig. 15, page suivante.

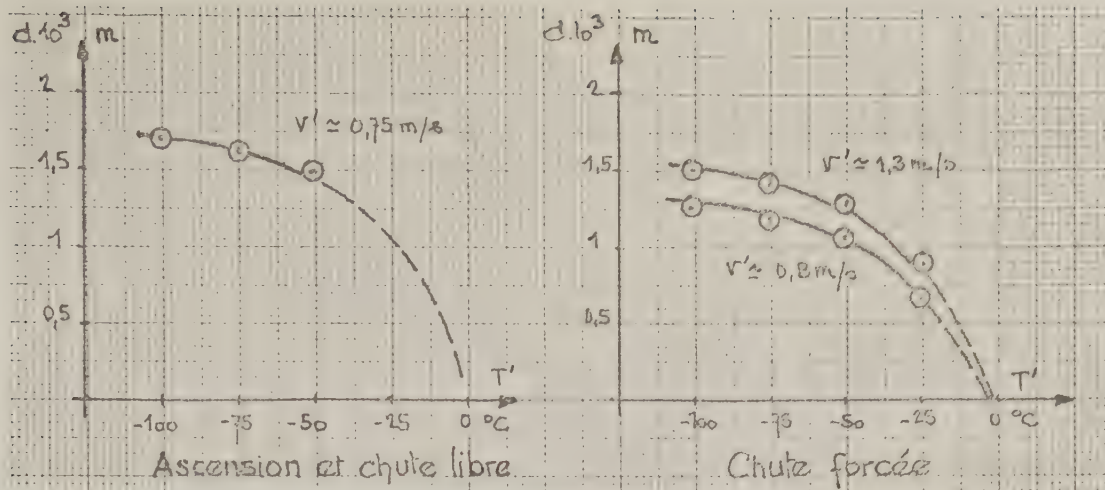


Fig. 15 - Diamètre congelable en fonction de la température.

1.2.4.4. Discussion

Les résultats des expérimentations donnent quelquefois un coefficient inférieur à celui que nous avons fixé a priori = 0,5 - Cette différence nous conduit à discuter la validité de nos hypothèses.

Validité des hypothèses de transferts de chaleur

Les équations de transferts de chaleur ont été simplifiées en supposant les transferts limitants à la surface de la particule tant en congélation qu'en refroidissement.

En congélation l'écart de température entre la surface de la particule et le front de congélation est donné par la relation :

$$\frac{2 \pi \delta d^2 k}{d(1-\delta)} (T_s - T_c) = \pi d^2 \alpha' (T_s - T')$$

Cet écart maximum pour la demi-congélation c'est à dire $\delta = 0,8$ Posons une erreur admissible telle que

$$\frac{T_s - T_c}{T_s - T'} \leq 0,1$$

il vient pour $\delta = 0,8$

$$\alpha' \leq \frac{0,32}{d}$$

$d \cdot 10^3 \text{ m}$	0.2	0.4	0.6	1	1.5
α'	1600	800	530	320	210

L'hypothèse d'uniformité de température au sein de la particule

est donc vérifiée pour la congélation partielle, et a fortiori en refroidissement. D'ailleurs en se reportant aux solutions graphiques proposées par GURNEY et LURIE (MAC ADAMS - 1964) pour les problèmes de refroidissement de sphères on constate que pour des valeurs de la résistance relative

$$m_L^* = \frac{2 R}{d \alpha'}$$

supérieures à 2, les courbes donnant la variation relative de température en fonction d'un temps relatif tendent vers des droites :

$$\ln \frac{T_i - T'}{T - T'} = \frac{6 \alpha t}{d e G}$$

soit la relation

$$\frac{2 R}{d \alpha'} \gg 2$$

qui donne des valeurs maximales de α' très supérieures à celles déterminées pour la congélation.

La deuxième hypothèse sur les transferts de chaleur consistait à négliger les transferts de masse à la surface de la particule. Or, si faible soit-elle, l'évaporation représente un apport frigorifique important. En admettant une température de gaz constante dans l'enceinte, nous pouvions en déduire que la saturation en vapeur d'eau était également constante. Par ailleurs le diamètre des particules est suffisamment grand pour négliger les effets du rayon de courbure sur la pression de vapeur que rapporte J.H. PERRY (1963).

En réalité, les déperditions calorifiques par les parois sont telles que la température du gaz varie de plusieurs degrés, et la variation de pression partielle de vapeur d'eau correspondante provoque une évaporation qui se traduit par des dépôts de neige au cyclone.

Valeur du coefficient de congélation

Aux très basses températures (-100°C), une variation de plusieurs degrés dans l'enceinte provoque une très faible évaporation car les pressions partielles de vapeur d'eau correspondantes sont très basses. C'est d'ailleurs à ces températures que les coefficients de congélation sont les plus élevés (0,3 à 0,5).

La valeur du coefficient de congélation que nous avons choisie est suffisante pour assurer que des particules ainsi partiellement congelées n'éclatent pas en arrivant sur une toile. Si les conditions de température sont telles qu'il y a évaporation ce coefficient peut être ramené à 0,2 - 0,3.

1.2.4.5. Conclusions

Dans une enceinte de 5 m de haut, il est possible de congeler partiellement des particules de 1,2 à 1,5 10^{-3} m de diamètre, à une température de gaz de -50°C . L'évaporation à la surface des particules favorise la congélation et il est possible alors d'obtenir des particules de 0,6 à 1,1 10^{-3} m à une température de -25°C .

2eme PARTIE

CONGELATION TERMINALE DES PARTICULES ET REFROIDISSEMENT EN LIT FLUIDISE

A leur arrivé sur le lit fluidisé, les particules sont partiellement congelées. Le séjour au niveau du lit doit donc permettre leur congélation finale et leur refroidissement.

Dans cette nouvelle phase de ce travail, nous ne considérons plus une goutte isolée mais un ensemble de gouttes tombant sur un lit de particules préalablement congelées.

La formation des gouttes liquides - question que nous avons jusqu'alors laissée en suspend - doit donc au préalable être résolue.

2.1. TECHNIQUE DE PULVERISATION

Sera adaptée a priori à notre procédé de congélation la technique de pulvérisation qui satisfera aux critères suivants :

- ./ formation d'un jet conique d'angle au sommet très faible pour éviter toute projection sur les parois de l'enceinte.
- ./ plage granulométrique étroite : une plage granulométrique s'apprécie au moyen de trois critères :
 - diamètre moyen des particules,
 - diamètre maximum,
 - pourcentage de particules inférieures à un diamètre donné (particules qui seront envolées au cyclone).

Graphiquement une granulométrie se représente par une courbe cumulée des pourcentages en poids en fonction du diamètre.

Remarques :

- pour un intervalle de diamètre de particules $d_1 - d_2$, le diamètre de l'intervalle est (selon MAC ADAMS).

$$d_j = \sqrt{d_1 d_2}$$

- pour un ensemble de particules le diamètre moyen est la moyenne pondérée des intervalles

$$d_m = \sum_{j=1}^s X_j d_j$$

où :

X_j : pourcentage en poids dans l'intervalle j

s : nombre de parties entrant en jeu pour analyser les particules.

./ diamètre moyen entre 0,6 et 1,2 mm.

./ débit formé suffisamment élevé pour que l'enceinte de congélation puisse congeler 100 l/h.

Deux types de buses assurant de tels débits s'adaptent à notre procédé : buses à pression de gaz, buses à pression de liquide.

Buses à pression de gaz (fig. 17)

La résolution du jet liquide est obtenue par un courant de gaz à forte vitesse concentrique au liquide. Les débits de gaz et de liquide sont réglables et les meilleurs résultats obtenus avec le lait concentré sont donnés fig. 16.

La granulométrie est relativement homogène mais le pourcentage de particules inférieures à 0,4 mm est très élevé.

Buses à pression de liquide (fig. 17)

La pulvérisation se développe par étirement du liquide. La configuration interne de la buse est très variable selon les types, elle tend toujours à donner des mouvements tourbillonnants au liquide afin d'augmenter sa vitesse ; cette conception va souvent à l'encontre de la recherche d'un cône de pulvérisation très faible et nous avons dû adapter du matériel de série à notre problème particulier.

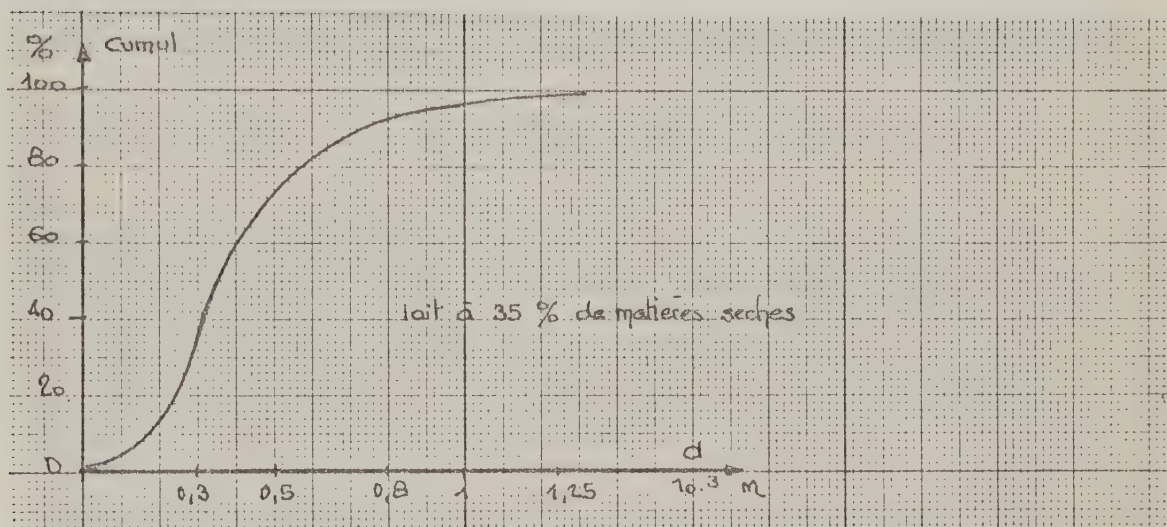


Fig. 16 - Courbe granulométrique d'une pulvérisation par buse à pression de gaz.

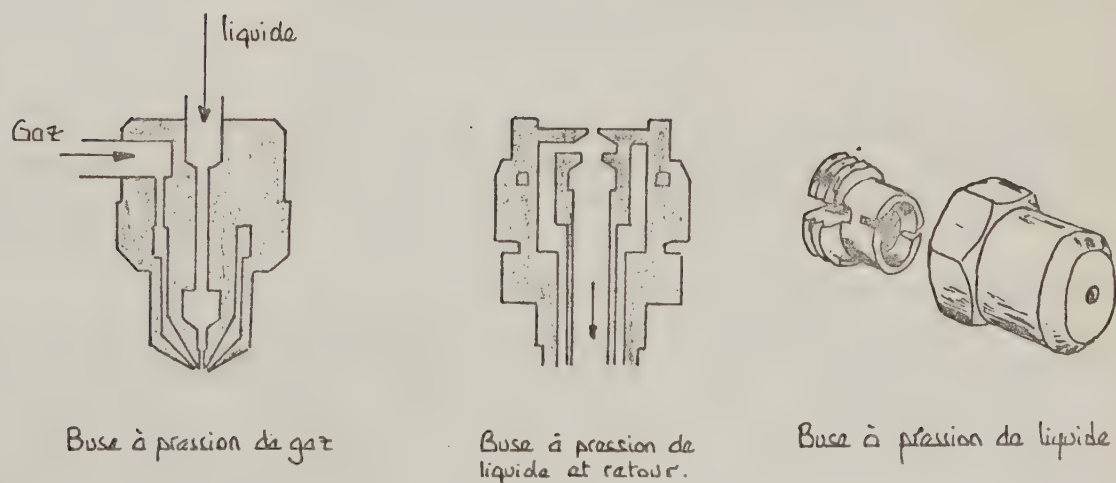


Fig. 17 - Schéma des différents types de buses.

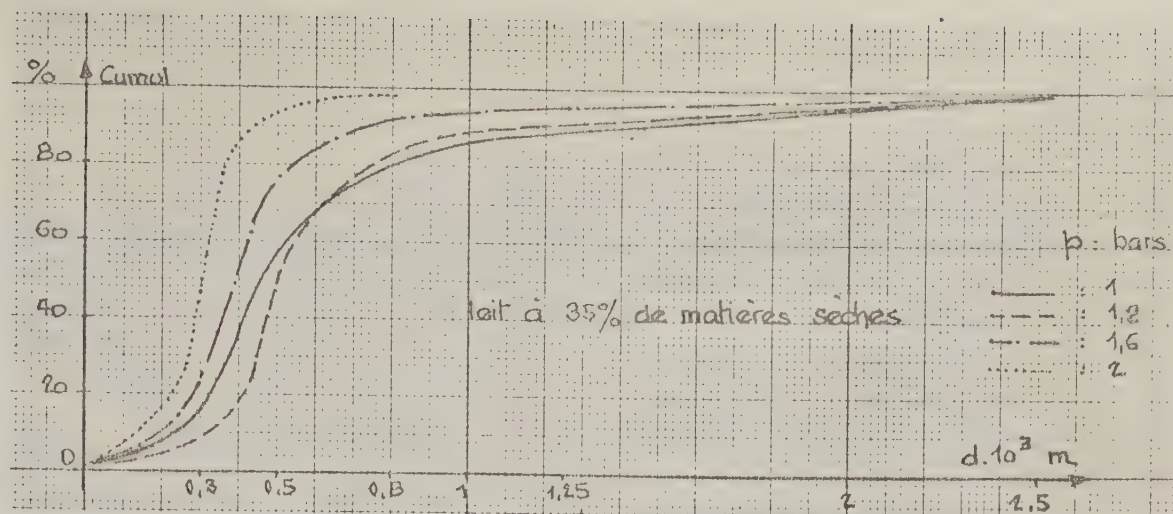


Fig 18 - Buse à pression de liquide : influence de la pression sur la granulométrie.

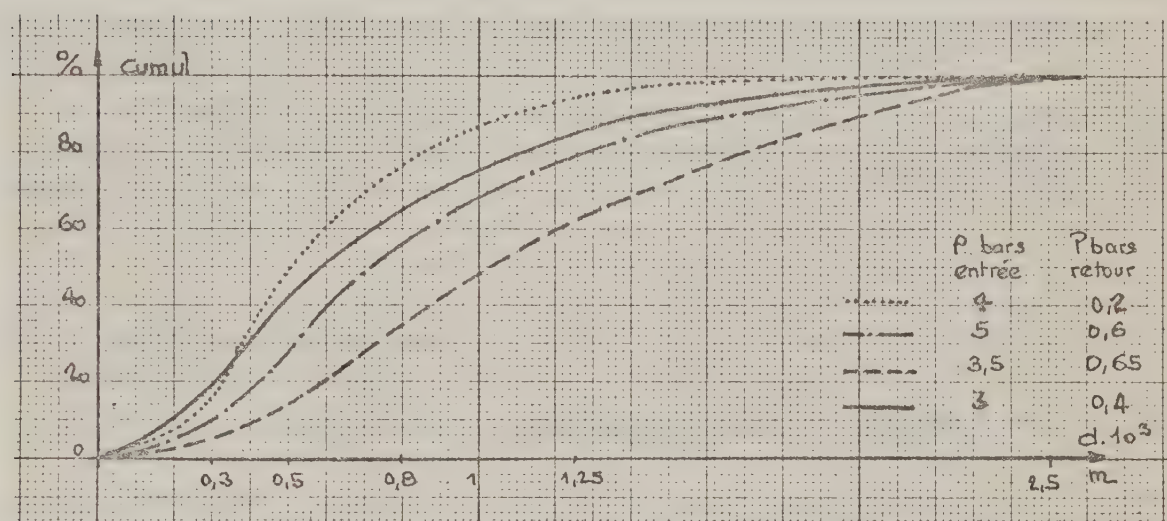


Fig. 19 - Buse à pression de liquide avec retour : influence de la pression sur la granulométrie.

Pour chaque type de buse à pression de liquide, il convient de déterminer la pression optimale du liquide à l'entrée de la buse et s'il y a lieu la pression de retour (fig. 18 et 19). Le cône de pulvérisation augmente avec la pression.

Nous avons obtenu avec des buses à pression de liquide modifiées des échantillons de lait concentré pulvérisé dans l'azote liquide (pour ne pas avoir d'agglomérats) ayant moins de 10% en poids de particules inférieures à 0,4 mm, mais contenant 10 à 15% de particules supérieures à 1,5 mm. Ces grosses particules peuvent provenir d'agglomérations de plus petites particules sous forme liquide et l'expérimentation en enceinte industrielle montrera si elles sont congelables.

2.2. ETUDE DU LIT FLUIDISE

Le lit fluidisé doit satisfaire à deux conditions :

- fluidiser toutes les particules sans envoler celles supérieures à un diamètre donné,
- assurer la congélation finale et le refroidissement des particules de façon homogène.

La détermination des grandeurs relatives à ces deux conditions repose sur l'étude des transferts de chaleur et de quantités de mouvement en lit fluidisé.

De nombreuses études ont été publiées à ce sujet. En 1954, REBOUX (1954) a fait une synthèse des travaux existants. Par la suite ASHIS SEN GUPTA a proposé une relation entre transferts et nombre de Reynolds dans une étude sur l'analogie entre transferts de masse et de chaleur en lit de sphères (1963). MC. CONNACHIE et THODOS ont étudié les transferts dans un flux de gaz en lit dense et expansé (1963).

Nous emploierons les relations proposées par M. LONCIN (1969) pour étudier successivement la vitesse de fluidisation et les transferts de chaleur.

2.2.1. Vitesse de fluidisation

Elle est calculée à partir de la relation d'ERGUN.

$$Ne = 300 (1 - \varepsilon) Re^{-1} + 3,5 \quad (15)$$

où : ε : porosité du lit

Re , nombre de Reynolds

, nombre de Newton en lit fluidisé :

avec v' : vitesse s'il n'y avait pas de particules.

Δp : perte de charge dans le lit.

h : hauteur du lit.

La vitesse de début de fluidisation se calcule en posant

$$\Delta p = k (\rho - \rho') (1 - \varepsilon) g \quad (16)$$

La vitesse d'envol se calcule à partir de l'équation (8) en posant

$$g + E v^m = 0 \quad (17)$$

La figure 20 donne en fonction du diamètre moyen des particules la vitesse d'envol et la vitesse de début de fluidisation à la température de gaz définie par l'étude de la congélation partielle.

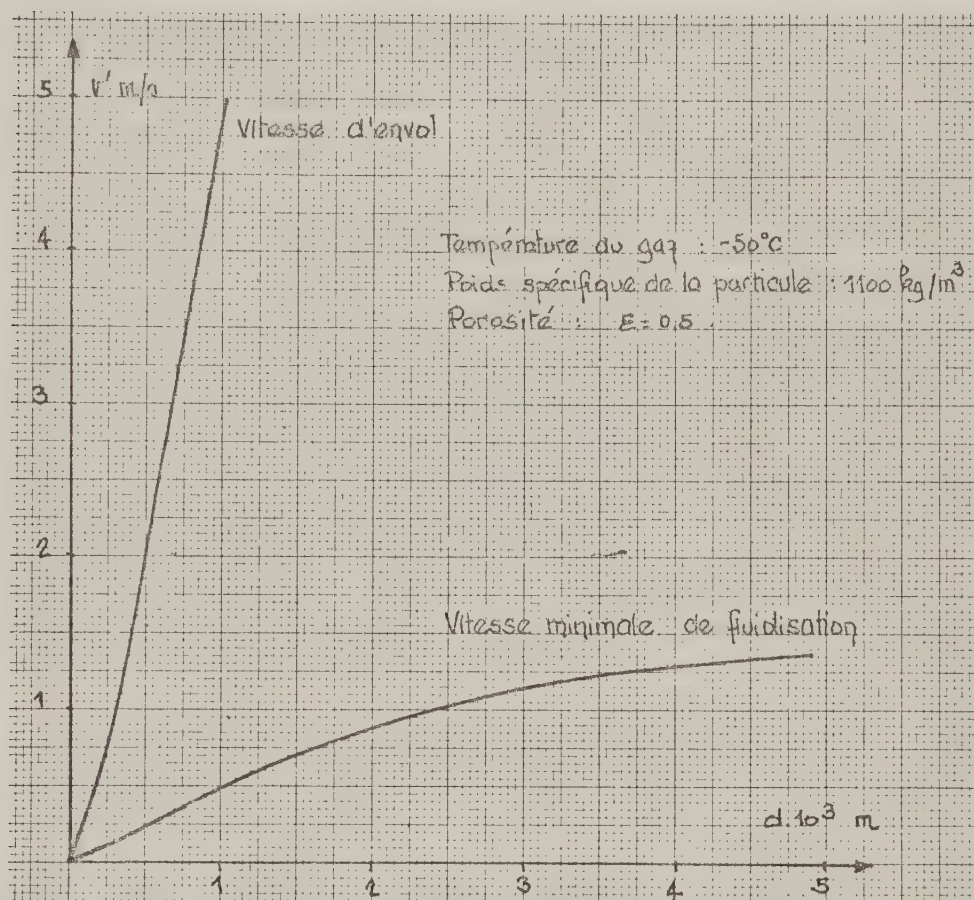


Fig. 20 - Vitesse d'envol et vitesse de début de fluidisation.

2.2.2. Transferts de chaleur entre particules et gaz

Le temps de séjour des particules dans le lit dépend de leur point de chute par rapport à la sortie du produit. Afin d'assurer un temps de séjour minimum à toutes les particules, nous avons prolongé la zone de pulvérisation par une zone d'homogénéisation.

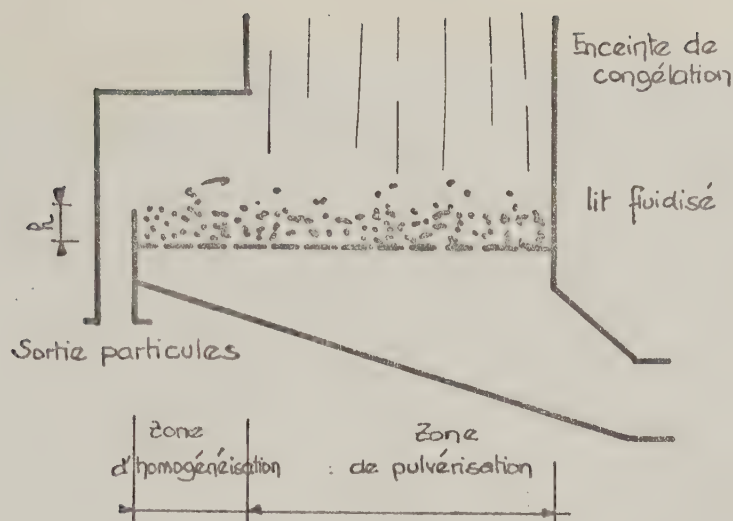


Fig. 21 - Schéma du lit fluidisé.

Nous nous proposons de calculer la quantité de chaleur transmise $\sum \alpha' \Delta t$ correspondant au séjour du produit dans la zone d'homogénéisation et comparer les résultats ainsi obtenus à ceux donnés par la relation des équivalents de transferts, équations (13) et (14).

Pour déterminer le coefficient de transferts superficiels M. LONCIN (1969) donne la relation :

$$j_t = \frac{1,15}{\frac{Re}{1-\varepsilon} - 1,52} \quad (18)$$

où j_t : facteur de transfert = $St_t \cdot Pr^{2/3}$

avec St_t : nombre de Stanton thermique : $\frac{\frac{\alpha'}{e' \cdot c_p'}}{v'}$

Pr : nombre de Prandtl : $\frac{\frac{\rho'}{\mu'}}{\frac{e' \cdot c_p'}{k'}}$

α' connu, on en déduit $\sum \alpha' \Delta t$ pour un temps de séjour de 6 mm (courbe 1) et 12 mm (courbe 2) fig. 22.

(voir page suivante).

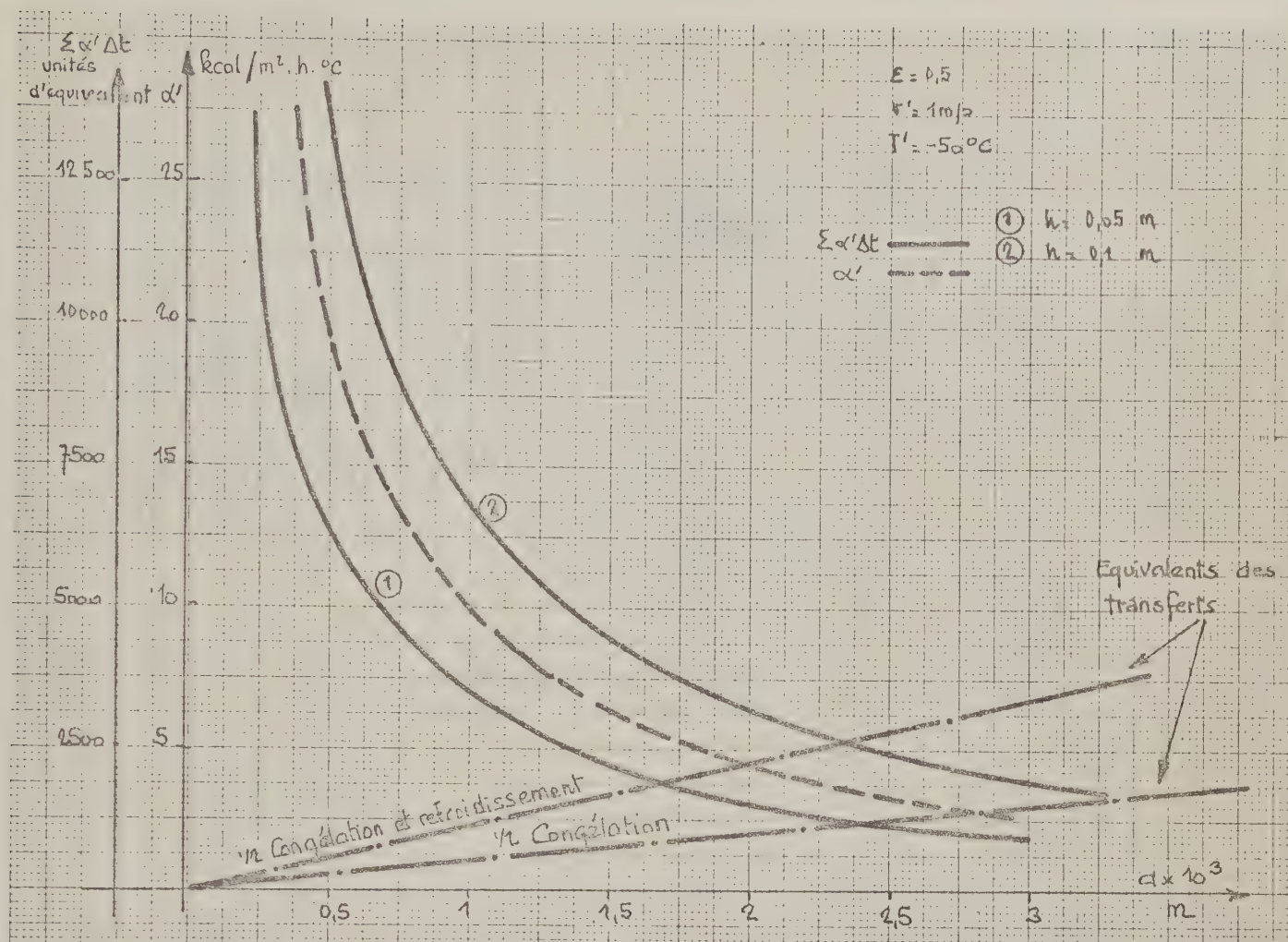


Fig. 22 - Transferts de chaleur en lit fluidisé.

Les équivalents de transferts pour une demi-congélation et une demi-congélation plus refroidissement de -5 à -40°C sont représentés fig. 22 par des droites.

L'équation (13) est applicable au calcul de la congélation finale car les valeurs de α' sont suffisamment faibles pour considérer les transferts superficiels limitants.

L'intersection des droites et des hyperboles donne le diamètre à ne pas dépasser pour avoir un refroidissement total de toutes les particules.

Les transferts de chaleur en lit fluidisé ne posent pas de problème important car bien que α' soit faible on peut augmenter la hauteur du lit et en conséquence le temps de séjour des particules.

Toutefois il est intéressant de connaître avec précision la hauteur de couche optimale car elle conditionne la perte de charge dans le lit, celle-ci influençant la puissance du moteur du ventilateur, dont une partie se transforme en chaleur et est dissipée par les gaz de congélation.

CONCLUSION

Les deux premières parties de ce chapitre ont établi que le principe de congélation étudié pouvait être développé industriellement de façon économique pour produire des particules congelées et refroidies jusqu'à des diamètres de 1,2 à 1,5 mm.

Mais lorsque ces particules sont produites à des fins de lyophilisation, nous verrons que leur diamètre doit être supérieur à 0,4 mm environ.

Ces deux conditions ne sont pas compatibles ; en effet pour ne pas avoir de particules supérieures à 1,5 mm, il faut soit utiliser des buses à pression de gaz, soit des buses à pression de liquide élevée et dans les deux cas plus de la moitié en poids de particules à un diamètre inférieur à 0,4 mm. Cette fraction de particules, envolée au cyclone, doit être réintroduite dans le circuit d'alimentation en liquide avant les buses. Pour que ce recyclage soit possible (et valable économiquement) il faut que la quantité de fines soit suffisamment faible et qu'ainsi elles puissent fondre sans apport supplémentaire de chaleur.

Il est donc nécessaire de diminuer la quantité de fines pulvérisées en tolérant un minimum de particules supérieures à 1,5 mm. A priori, celle-ci arrivant insuffisamment congelées sur le lit fluidisé, vont s'agglomérer aux particules déjà formées.

Une étude expérimentale s'impose alors qui doit d'une part définir les caractéristiques granulométriques d'un produit congelé sans fines (et avec un pourcentage d'envols au cyclone acceptable) et d'autre part vérifier que dans le temps la sole de fluidisation n'est pas colmatée par les particules non congelées.

./ la sole ne se colmate pas dans le temps

Après 5 heures de fonctionnement dans les conditions précisées ci-dessous aucune particule n'adhérait à la sole :

- pulvérisation de haut en bas (eau)
- température du gaz : -50°C
- vitesse du gaz : 2 m/s
- débit liquide : 40 l/h
- Température des particules : -47°C
- diamètre max. non aggloméré : 1,3 mm
- peu d'agglomérats : 20% entre 0,8 et 2,5 mm
0% au dessus de 2,5 mm.

./ recherche d'une pulvérisation sans fine

Les meilleurs résultats obtenus avec de l'eau sont donnés ci-dessous :

Conditions opératoires :

	Analyse granulométrique
- pulvérisation de bas en haut	
- température du gaz: -65 à -70°C	
- débit liquide: 90 l/h	inférieur à 0,3 mm : 3,8%
- Température de sortie des particules: -65°C	de 0,3 à 0,5 mm : 28,4%
- fines et givre au cyclone: 2%	de 0,5 à 0,8 mm : 34,8%
- diamètre pulvérisé maximum: 2 mm	de 0,8 à 1,25 mm : 12,2%
- diamètre congelé non aggloméré: 1,6 mm	de 1,25 à 2,5 mm : 14,8%
- aucun colmatage sur la sole	supérieur à 2,5 mm : traces

En maintenant les mêmes conditions mais en pulvérisant de haut en bas le colmatage de la sole s'est produit en une demi-heure, avec formation d'agglomérats ayant jusqu'à 5 mm.

./ essai de congélation de lait à 35% de matières sèches

	Analyse granulométrique
- pulvérisation de haut en bas	
- température du gaz: -70°C à -50°C	inférieur à 0,3 mm : 2,4%
- vitesse du gaz: 0,8 m/s	de 0,3 à 0,5 mm : 21%
- débit liquide: 50 l/h	de 0,5 à 0,8 mm : 50,5%
- fines au cyclone: 1% (diamètre 0,2 mm)	de 0,8 à 1,25 mm : 20%
- aucun colmatage sur la sole	de 1,25 à 2,5 mm : 5,6%

Ce sont ces particules qui seront utilisées pour toutes les expérimentations en lyophilisation afin d'assurer la continuité de nos travaux.

Lors des deux dernières expériences la quantité recueillie au cyclone est très faible et en conséquence l'évaporation correspond à une perte en poids inférieure à 1%, ce qui représente moins de 10% sur le coefficient de congélation.

Par ailleurs L. DELVAUX (1968) a montré que les coefficients superficiels de transferts étaient plus élevés dans le cas d'une surface humide que dans le cas d'une surface sèche. Il paraît difficile de conclure à un phénomène analogue ici mais les résultats y sont favorables.

CHAPITRE II

ENVOL

EN

LYOPHILISATION DE PARTICULES

Les phénomènes d'envol de poussières sont bien connus en lyophilisation de granulés sur plateaux par les incidents de fonctionnement qu'il provoquent dans les vannes d'étanchéité ou les pompes à vide et les impératifs de nettoyage de l'enceinte qu'ils imposent.

Puisque la lyophilisation de particules en lit vibré a pour objectif d'augmenter l'évaporation au m² de plateau, ce phénomène d'envol présente une importance toute particulière dans notre étude.

Aussi allons-nous préciser dans ce chapitre les conditions dans lesquelles il apparaît.

1ère PARTIE

INTRODUCTION

1.1. DEFINITION DE LA VITESSE D'ENVOL

En cours de lyophilisation de particules en lit vibré, la vitesse d'envol d'une particule est égale à la vitesse minimale du flux au dessus du lit pour laquelle cette particule quittant le lit de quelques centimètres n'y retourne pas, mais est entraînée dans le flux gazeux, la pression et la vitesse du gaz étant constantes dans cette zone.

Les phénomènes vibratoires ne sont pas à prendre en considération car les turbulences qu'ils provoquent se situent dans le lit de particules.

Comme la vitesse d'envol se détermine à l'aide d'un ensemble de particules présentant une plage granulométrique (les particules sont classées par tamisage - norme AFNOR), nous poserons que la vitesse d'envol d'un ensemble classé sera la moyenne arithmétique des deux vitesses suivantes :

- une vitesse minimale correspondant à l'envol des premières particules
- une vitesse maximale correspondant à l'envol de toutes les particules.

1.2. CONSIDERATIONS GENERALES

La vitesse d'envol d'une particule dépend du régime d'écoulement. Or si en lyophilisation les conditions de pression (0,1 à 0,8 mmhg) et les dimensions de l'enceinte sont telles que le régime d'écoulement de la vapeur entre le lit et le piège est toujours visqueux laminaire, au niveau d'une particule les phénomènes apparaissent nettement plus complexes par suite d'une imprécision fondamentale dans la détermination des régimes.

On sait que d'une façon générale la connaissance du régime d'écoulement est déterminée en gaz raréfiés par le rapport du libre parcours moyen des molécules de gaz (ici la vapeur) à la dimension caractéristique du corps considéré (ici le diamètre de la particule) et que ce rapport est appelé "nombre de Knudsen" :

$$Kn = \frac{\alpha'_m}{d}$$

où :

$$\alpha'_m : \text{libre parcours moyen des molécules} : \frac{k^* T'}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot D'^2 \cdot p'} \quad (19)$$

avec: k^* : constante de Boltzmann
 D' : diamètre des molécules
 T' : température du gaz
 p' : pression du gaz
 d : diamètre de la particule

On sait aussi que :

- si α'_m est petit devant d , le régime est visqueux,
- si α'_m est grand devant d , le régime est moléculaire.

Mais entre ces deux régimes existe un régime bâtard dit de glissement dont les limites ; - dans le cas d'une association gaz-particules - ne sont pas connues avec précision et où les lois d'écoulement étant plus ou moins influencées par l'un ou l'autre des autres régimes, sont essentiellement empiriques.

Or, c'est ce régime qui existe en lyophilisation ; c'est pourquoi nous avons été conduit d'une part à déterminer les limites inférieures du régime visqueux, d'autre part à formuler empiriquement les phénomènes d'envol en régime de glissement.

1.3. EQUATIONS

Conditions de validité

Seule la composante verticale de vitesse provoque l'envol et les autres composantes sont suffisamment faibles pour ne pas influencer le phénomène.

Dans la zone d'envol, la porosité du lit est assez grande pour qu'il n'y ait pas d'influence mutuelle des particules.

Equations en régime visqueux

- régime intermédiaire :

$$\text{limites : } 2 < Re < 500$$

$$\text{vitesse d'envol : } v = 0,78 \frac{d^{1,14} e^{0,714}}{\eta'^{0,728} e'^{0,286}} \quad (20)$$

- régime laminaire :

$$\text{limite : } Re < 2$$

$$\text{vitesse d'envol : } v = 0,545 \frac{d^2 e}{\eta'} \quad (21)$$

La vitesse d'envol en régime visqueux est égale à la vitesse limite en chute libre. Les relations ci-dessus sont établies à partir des équations de transferts de quantités de mouvement du paragraphe 1.1.1.2.

Equation en régime de glissement

En régime de glissement proche du régime visqueux nous supposons a priori que la représentation d'un phénomène est voisine de celle qu'il a en régime visqueux, et que nous pouvons exprimer la vitesse d'envol sous la forme :

$$v = 0,545 \varphi \frac{d^2 e}{\eta'} \quad (22)$$

où φ est un coefficient de correction que nous nous proposons de déterminer expérimentalement.

2ème PARTIE

ENVOL EN REGIME DE GLISSEMENT

Les équations précédentes n'étant pas spécifiques des phénomènes d'envols en lyophilisation et l'emploi de vapeur étant toujours délicat, nous avons réalisé l'étude expérimentale au moyen

. d'une part des éléments gazeux suivants :

- air
- argon
- gaz carbonique
- hélium

. d'autre part de particules sphériques de lait lyophilisé et de graines proches de sphères (le poids spécifique de ces particules et de ces graines étant connu).

2.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

2.1.1. Description du dispositif

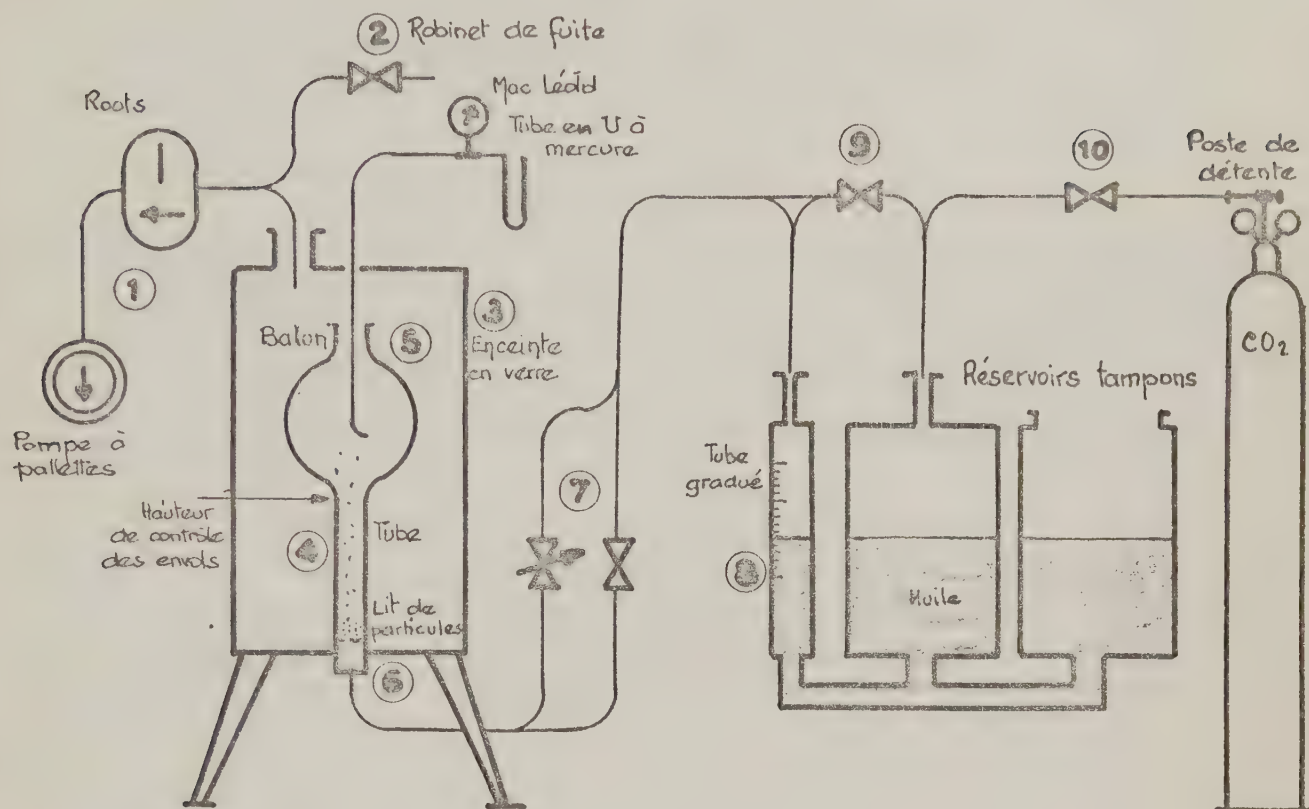


Fig.23 - Schéma du dispositif expérimental pour l'étude des envois.

- Un groupe de pompage (1) crée une basse pression, réglable par un robinet de fuite (2), dans une enceinte en verre (3) de 150 mm de diamètre. A l'intérieur de cette enceinte est disposé un tube de verre (4) de 18 mm de diamètre et 200 mm de long, surmonté d'un ballon de verre (5).
- Ce tube est alimenté en gaz à sa partie inférieure où sont disposées les particules (6) le débit de gaz est réglé par un robinet à aiguille (7) et mesuré par différence de niveau d'huile dans un tube gradué (8).
- Deux vannes (9) et (10) isolent ou établissent les circuits gaz, afin de chronométrer le temps pendant lequel le tube est en aspiration.
- Ainsi, chaque expérience correspond au cycle d'opérations suivantes :
 - mise sous-vide à la pression affichée par le robinet (2) et contrôlée en (5) par une jauge de MAC LEOLD.
 - réglage du débit d'envol avec aspiration sur le réservoir tampon
 - fermeture de la vanne (9) et contrôle de temps
 - fin du contrôle de temps et ouverture de (9)
 - ouverture de (10) jusqu'à l'équilibre de niveau dans les réservoirs tampons.

2.1.2. Validité du dispositif

2.1.2.1. Détermination théorique

Les erreurs sont de deux types :

- erreurs sur la mesure de la vitesse du flux gazeux,
- erreurs sur le règlage de la vitesse d'envol.

./ Erreurs sur la mesure de la vitesse

Elles proviennent :

- d'une non-constance de la vitesse : celle-ci varie en effet lors de la mesure puisque la pression au niveau des bacs tampons et du tube gradué diminue. Toutefois l'erreur commise est inférieure à 0,5%.
- de l'imprécision dans la détermination de la durée en aspiration directe aux pressions supérieures à 5 mmHg : l'erreur commise est de 2%.
- de l'imprécision dans la lecture du volume d'huile aspiré : erreur commise 1,5%.

./ Erreurs sur le réglage de la vitesse

Deux vitesses sont déterminées : celle où les premières particules s'envolent et celle où toutes les particules s'envolent. Une certaine imprecision ne peut être évitée, l'appréciation de l'opérateur intervenant pour ces mesures. Les différences maximales enregistrées entre plusieurs opérateurs sont de $\pm 10\%$.

./ Soit une erreur globale inférieure à $\pm 14\%$.

2.1.2.2. Vérification expérimentale

./ Par rapport à des courbes théoriques

L'envol de particules de 0,8 à 1 mm de diamètre et 1000 kg/m³ de poids spécifique s'établit en régime laminaire pour des pressions inférieures à 0,8 mmHg et en régime intermédiaire pour des pressions supérieures à cette limite calculée à partir de la relation $Re = 2$, les vitesses d'envol étant déterminées par les équations (20) et (21).

Sur la fig. 24 sont portés : (page suivante)

- la vitesse d'envol théorique de particules de 0,8 et 1 mm de diamètre en fonction de la pression : courbes (1) et (2).
- les points expérimentaux de la vitesse maximale (3), de la vitesse minimale (4)
- la moyenne arithmétique des vitesses (3) et (4) : ce sont les points (5).

On voit que les valeurs expérimentales sont très voisines des valeurs théoriques des vitesses moyennes d'envol dans l'intervalle granulométrique considéré, en régime visqueux laminaire et intermédiaire. Par ailleurs la limite expérimentale de ces deux régimes coïncide avec la valeur théorique.

./ Par rapport à des courbes expérimentales

Les expériences fig. 25 (ci-dessous), réalisées par un même opérateur, donnent la vitesse minimale d'envol d'un intervalle granulométrique et la vitesse maximale de l'intervalle inférieur. Deux points consécutifs sur le graphique ne correspondent pas à deux mesures consécutives : les pressions sont choisies dans un ordre très dispersé pour que l'opérateur effectuant un réglage ne soit pas influencé par le précédent.

Les fig. 24 et 25 montrent que la somme des erreurs dues d'une part aux mesures de vitesses, d'autre part à l'appréciation du phénomène d'envol est du même ordre de grandeur que celle qui a été déterminée théoriquement.

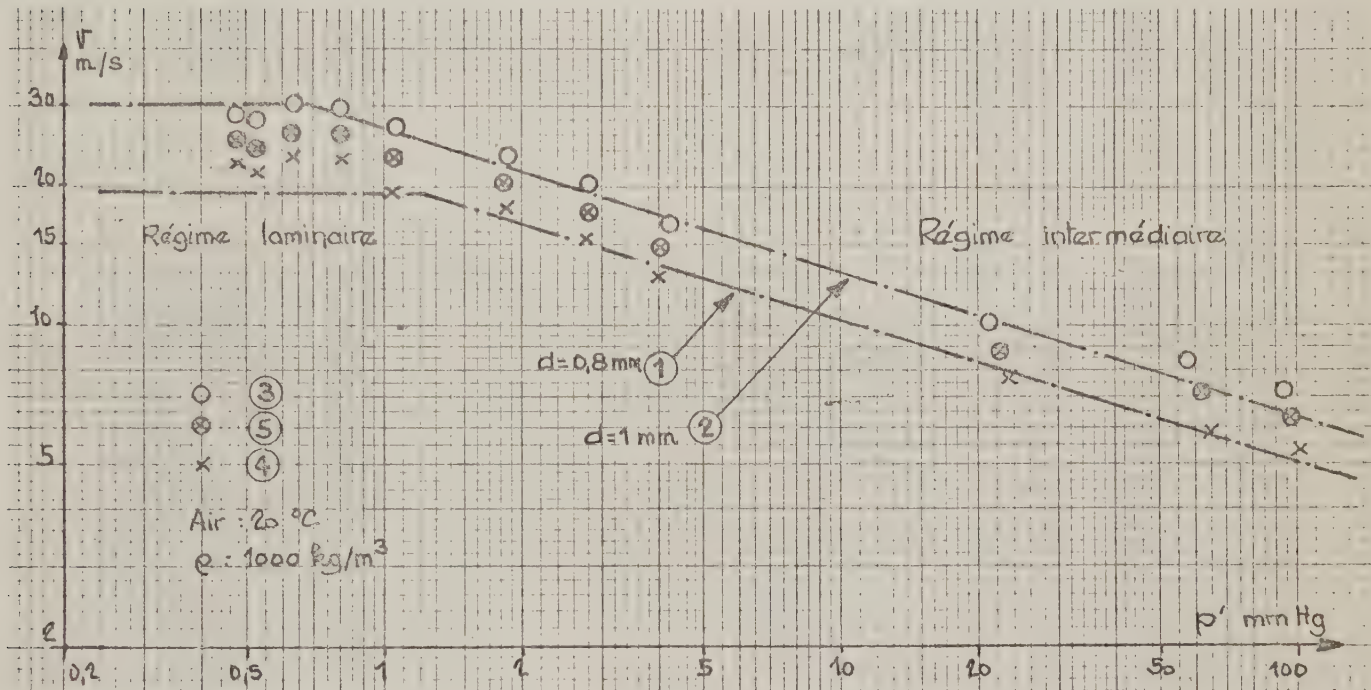


Fig. 24 - Vérification expérimentale des vitesses d'envol entre 0,5 et 100 mmHg.

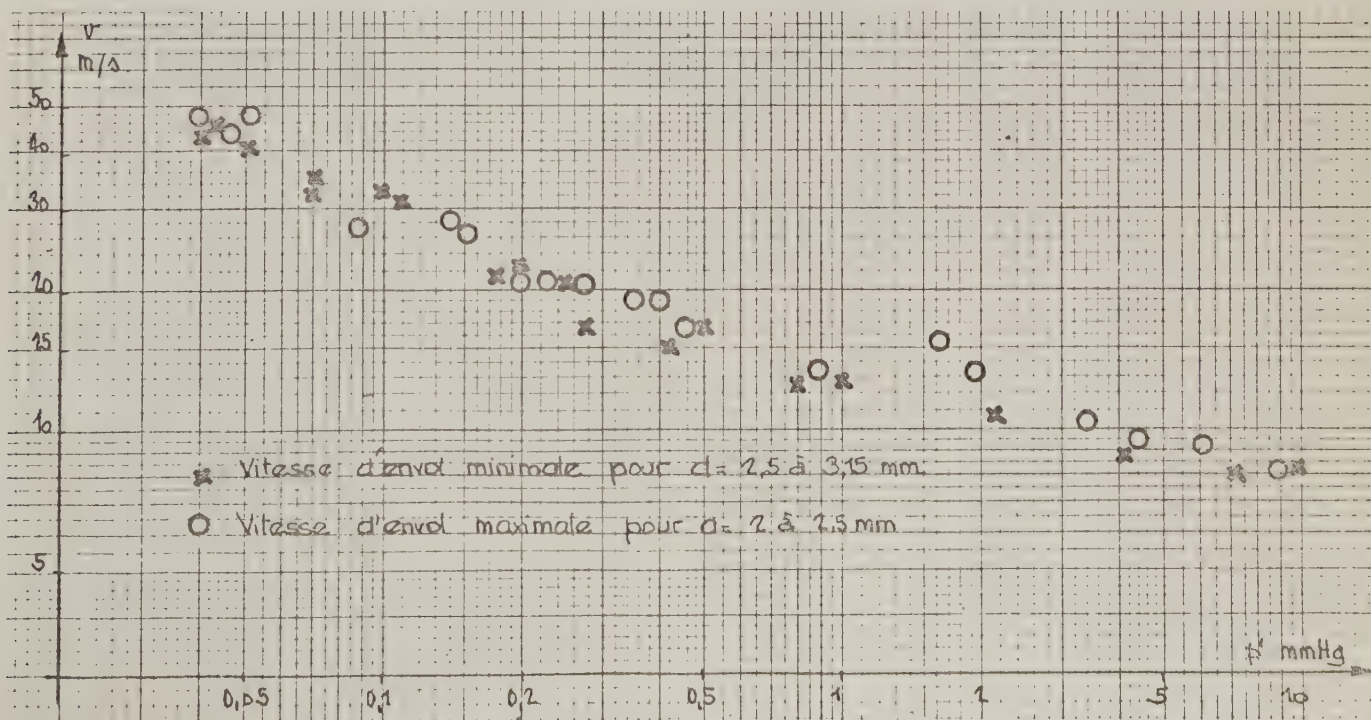


Fig. 25 - Contrôle de l'appréciation des phénomènes d'envol.

Remarque

Le robinet de fuite étant en communication sur l'atmosphère, il y aurait pu avoir diffusion de l'air à l'intérieur du tube de mesure des envols. Mais la vitesse du gaz dans ce tube étant très élevée, cette diffusion est négligeable comme le montre la fig. 26, où sont portées les valeurs obtenues avec le robinet ouvert soit sur l'atmosphère soit sur une tuyauterie alimentée en gaz étudié.

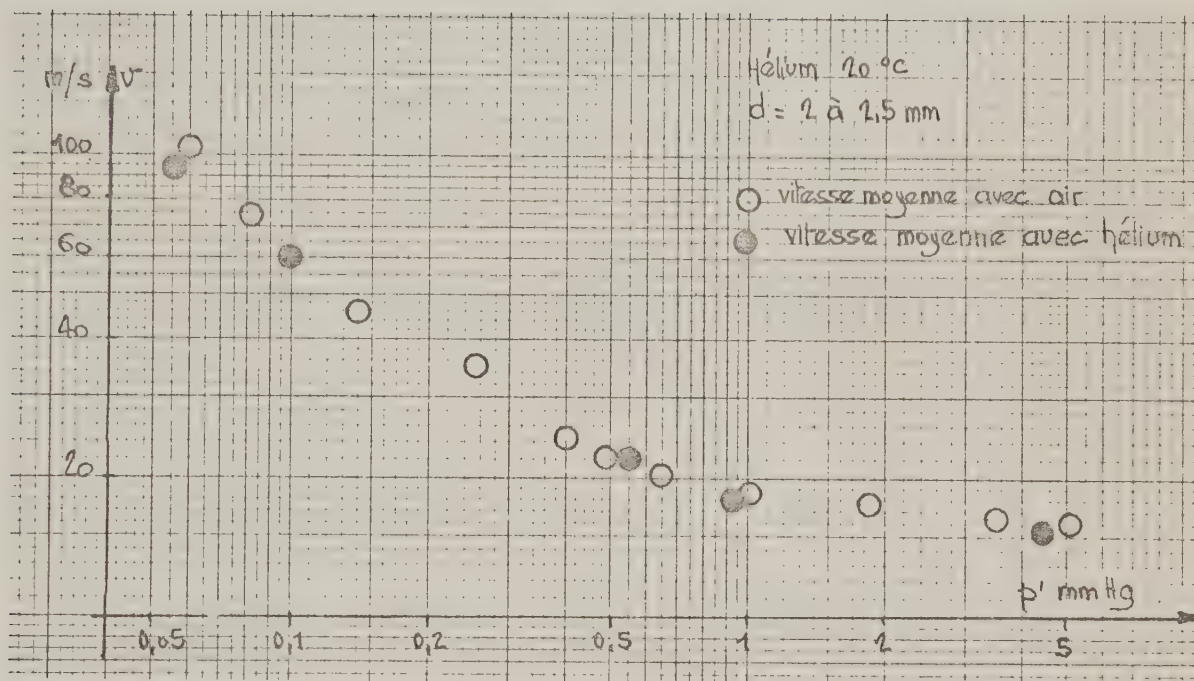


Fig. 26 - Influence de l'injection de gaz.

2.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les expériences réalisées sont résumées par le tableau ci-dessous .

Plage granulométrique	Air	Helium	Argon	CO ₂
0,6 à 0,8 mm	x	x	x	x
0,8 à 1 mm	x	x	x	x
1 à 1,25 mm	x			
1,25 à 1,6 mm	x	x	x	x
1,6 à 2 mm	x			
2 à 2,5 mm	x	x		
2,5 à 3,15 mm	x			

Tableau 7 - Diamètres de particules et gaz étudiés en envol.

2.2.1. Courbes fondamentales

Chaque expérience donne lieu à l'établissement d'un graphique en coordonnées logarithmiques (fig. 27) où sont portés en fonction de la pression :

- les courbes théoriques en régime laminaire et intermédiaire des vitesses limites (1) pour les diamètres supérieur et inférieur de l'intervalle granulométrique étudié.
- les vitesses moyennes d'envol mesurées.
- la courbe d'envol expérimentale.
- les droites théoriques expérimentales des régimes de glissement (4) et laminaire (4') obtenues par ajustement graphique.
- les points limites.

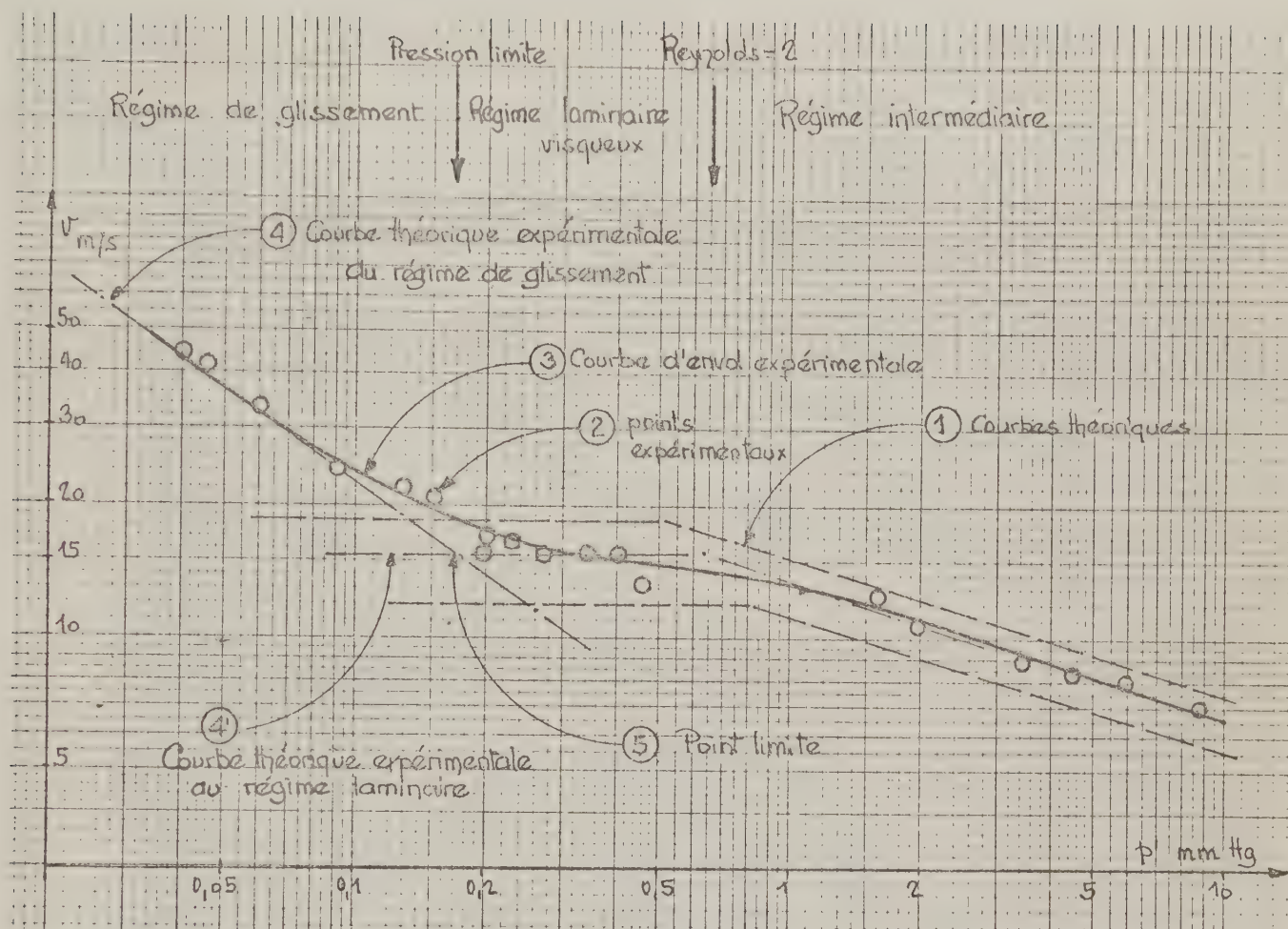


Fig. 27 - Courbes fondamentales.

2.2.2 Courbe des points limites

Le point limite, sur le diagramme vitesse-pression, est le point théorique où apparaît l'influence du régime de glissement sur la vitesse d'envol : il est à l'intersection des droites (4) et (4'), fig. 27, représentatives des deux régimes adjacents.

En gaz raréfié, dans une enceinte ou une canalisation, la vitesse d'écoulement n'intervient pas dans la détermination des limites de régime puisque celles-ci sont définies seulement par des valeurs remarquables du nombre de Knudsen.

Il en est de même dans le cas de particules comme le montre les deux courbes ci-dessous. Cette observation est une preuve supplémentaire de la validité de l'appareillage.

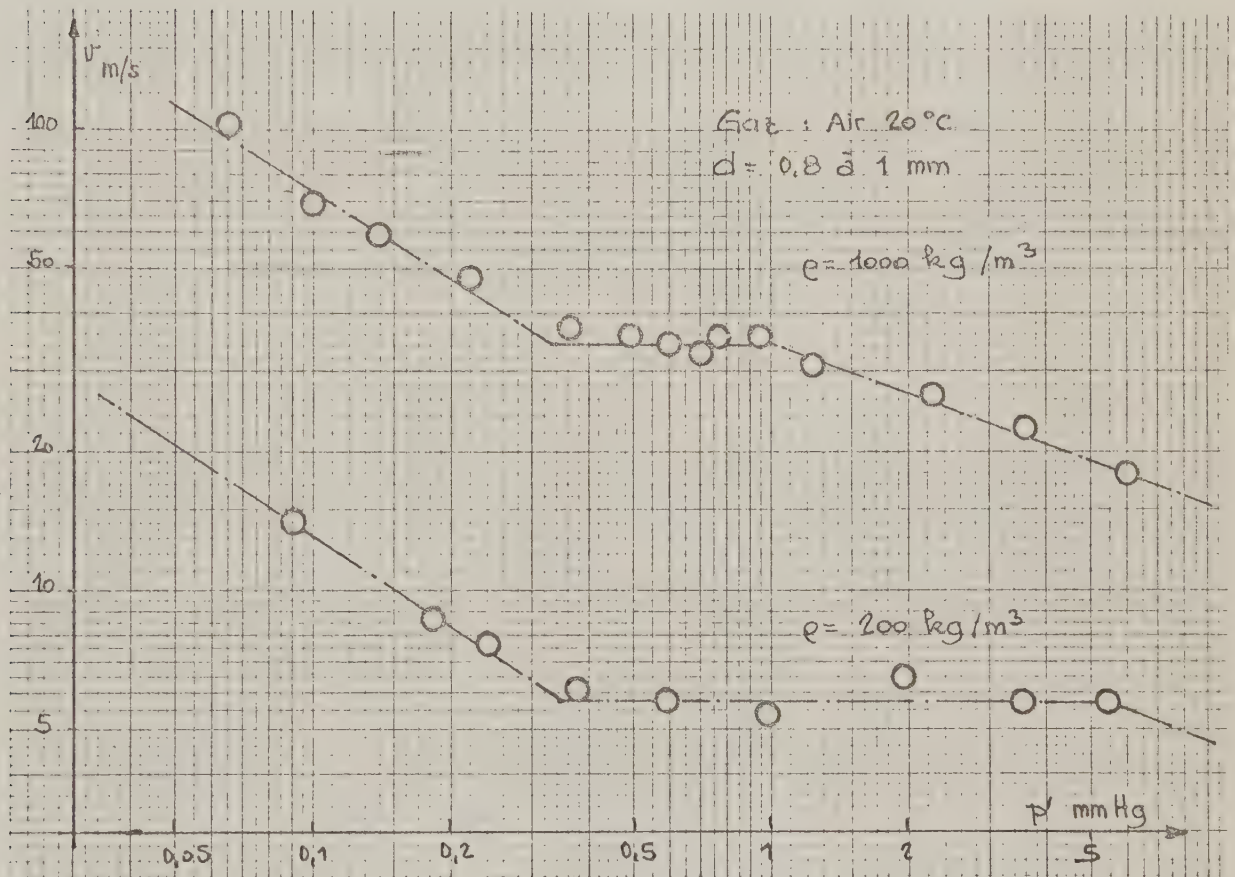


Fig. 28 - Vitesse et point limite.

2.2.3. Détermination de l'équation donnant la pression des points limites en fonction du diamètre des particules

Suivant l'équation (19) la pression est liée au nombre de Knudsen :

$$Kn = \frac{X'_m}{p' \cdot d} \quad (23)$$

où :

X'_m : libre parcours moyen à la pression de 1 mmHg.

La relation liant la pression du point limite au diamètre est établie en faisant la moyenne arithmétique des valeurs du nombre de Knudsen, calculées à partir des points limites expérimentaux obtenus avec l'air.

La fig. 29 donne ces points limites expérimentaux. K_n est calculé en prenant pour valeur de X'_m celle donnée par R. CHAMPEIX (1958) :

$$X'_m = 7 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

La valeur moyenne du nombre de Knudsen correspondante est :

$$K_n = 0,18 \quad (24)$$

et l'équation de la pression des points limites pour l'air à 20°C en fonction du diamètre de la particule se déduit de l'équation (23) :

$$p' = \frac{0,39 \cdot 10^{-3}}{d} \quad (25)$$

La représentation graphique de cette fonction est donnée fig. 29. L'équation (25) étendue à un gaz quelconque s'écrit :

$$p' = \frac{X'_m}{0,18 d} \quad (26)$$

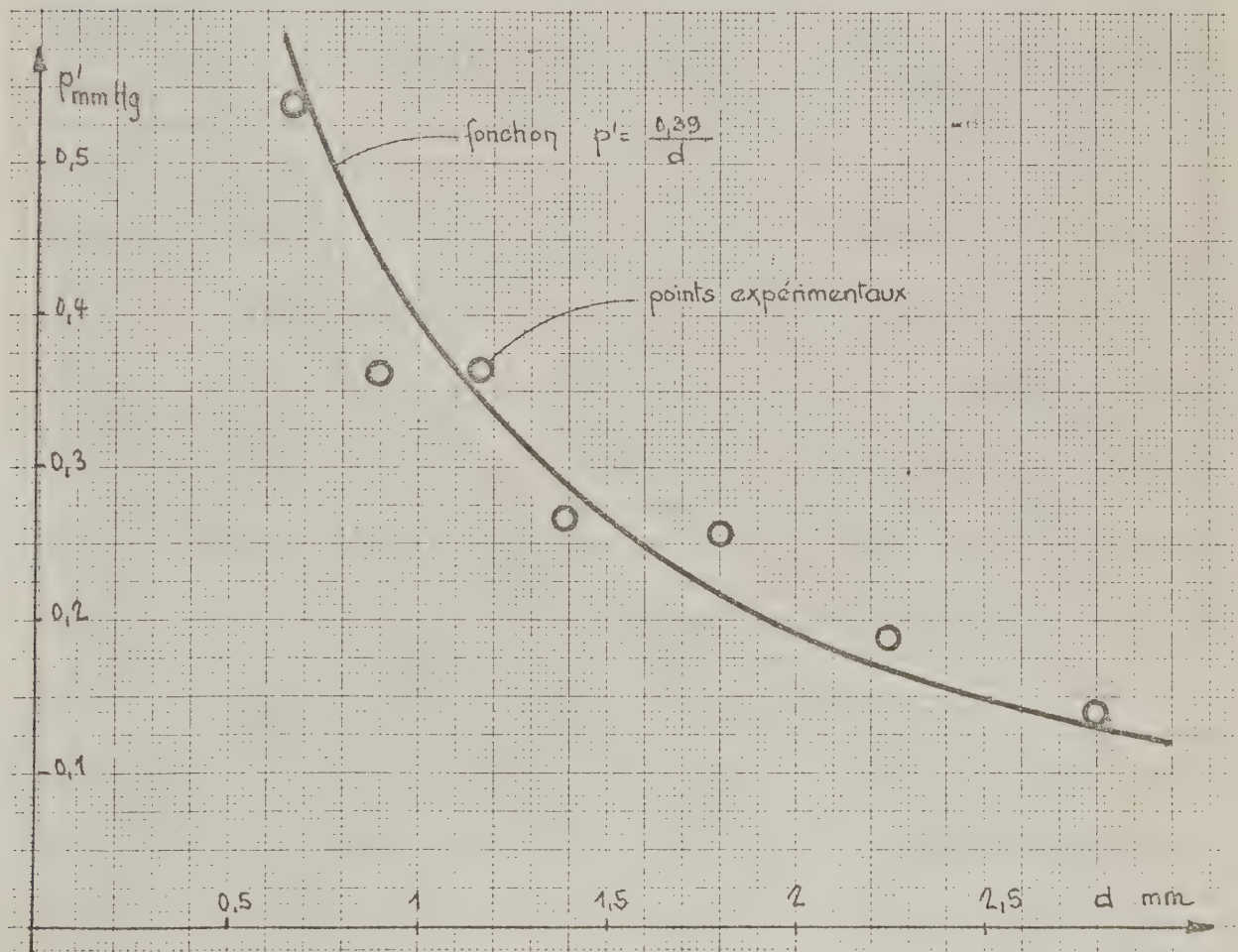


Fig. 29 - Pression des points limites pour l'air à 20°C.

2.2.4. Vérification de l'équation des points limites

Les courbes des points limites sont établies fig. 30 à partir de l'équation (26) pour l'hélium, le gaz carbonique, l'argon, sur la base de valeurs moyennes de X'_m indiquées par ROCARD (1967), WEAST (1967), DELAFOSSE (1961).

- H₂O et CO₂ = $4,5 \cdot 10^{-5}$ m
- Hélium = $22, \cdot 10^{-5}$ m
- Argon = $7,5 \cdot 10^{-5}$ m.

Pour l'argon et le CO₂, les résultats expérimentaux confirment parfaitement la généralité de l'équation (26).

Pour l'hélium, il en est différemment : ceci est peut-être dû à la forme même de la courbe vitesse-pression. Cette courbe présente en effet un grand rayon de courbure au niveau des changements de régimes qui ne permet de tracer le palier du régime laminaire qu'avec une très grande imprécision.

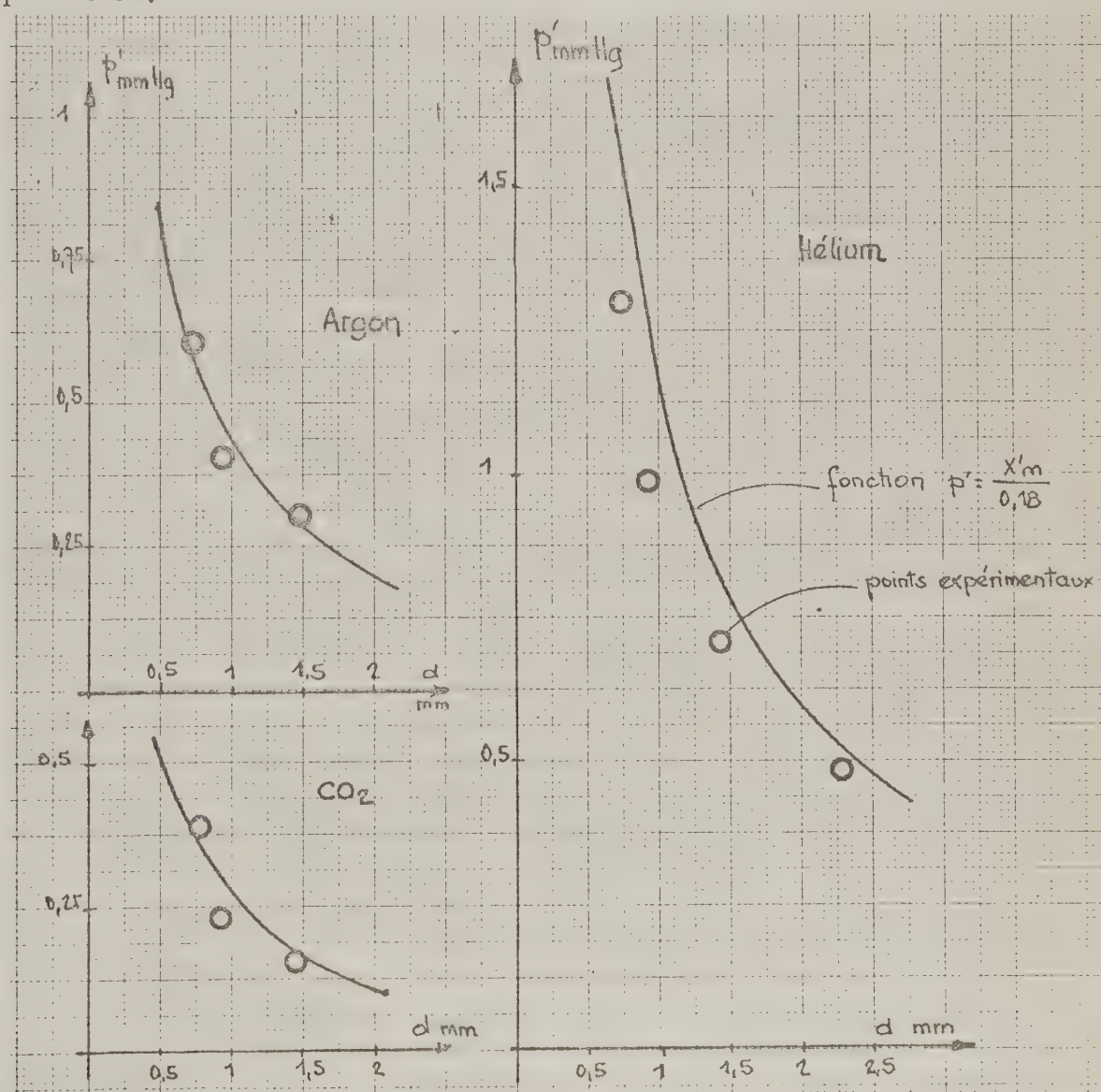


Fig. 30 - Points limites pour l'hélium, l'argon, et le gaz carbonique.

2.2.5. Fonction φ

Cette fonction permet d'exprimer la vitesse d'envol en régime de glissement à partir de l'équation en régime laminaire :

$$v = 0,545 \varphi \frac{d^2 p}{\eta'} \quad (27)$$

Sur la fig. 31, sont représentées les vitesses d'envol en fonction de la pression pour l'air et l'hélium, fig. 32 pour l'argon et le gaz carbonique.

La remarque restrictive faite pour l'hélium à propos des points limites ne s'applique pas ici, car seule est concernée la pente de la droite représentative du régime de glissement (et non l'intersection avec celle du régime laminaire).

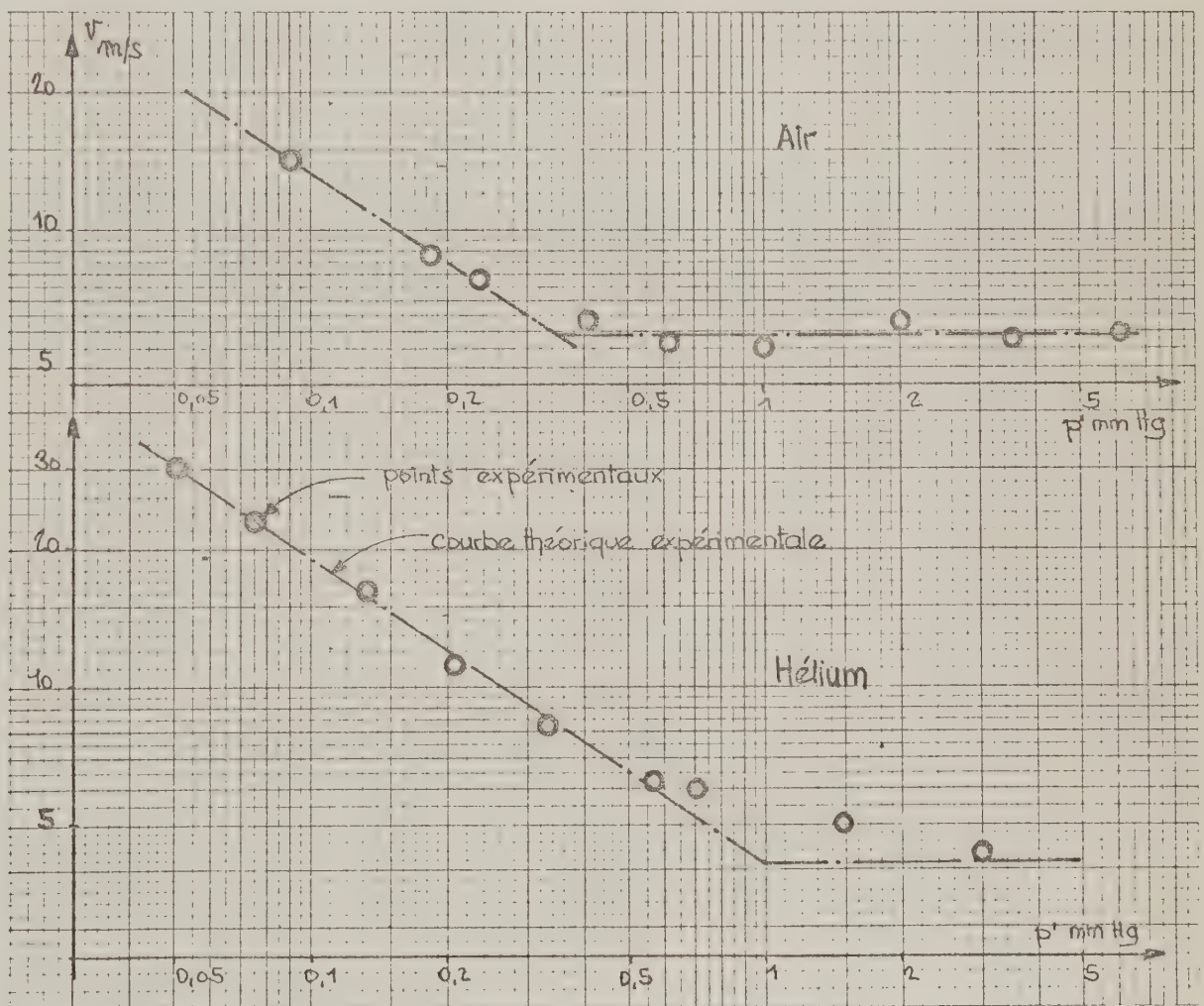


Fig. 31 - Détermination de la fonction φ pour l'air et l'hélium.

La fonction φ est déterminée à partir des données expérimentales suivantes :

- pour $K_L = 0,18$; $\varphi = 1$
- en représentation logarithmique la droite représentative de la vitesse en régime de glissement en fonction de la pression (fig.31) à une pente de -0,7.

La pression étant inversement proportionnelle au nombre de Knudsen, il vient :

$$\boxed{\varphi = 3,3 K_n^{0,7}} \quad (28)$$

Cette relation a été vérifiée pour des nombres de Knudsen compris entre 0,18 et 5 pour l'hélium, 0,18 et 2 pour l'air, l'argon et le gaz carbonique.

Remarque

BROWN (1951) et MAXWELL (1964) ont étudié les pertes de charge en tubes capillaires .
Ils obtiennent la relation :

$$\varphi = 1 + 11 K_n \quad (29)$$

pour des nombres de Knudsen compris entre 0,01 et 10. Il n'y a pas contradiction entre les relations empiriques (28) et (29) ; l'une représente des phénomènes relatifs à des sphères, l'autre à des tubes capillaires, de plus elles concernent des plages de nombres de Knudsen différentes. L'allure des courbes représentatives est semblable.

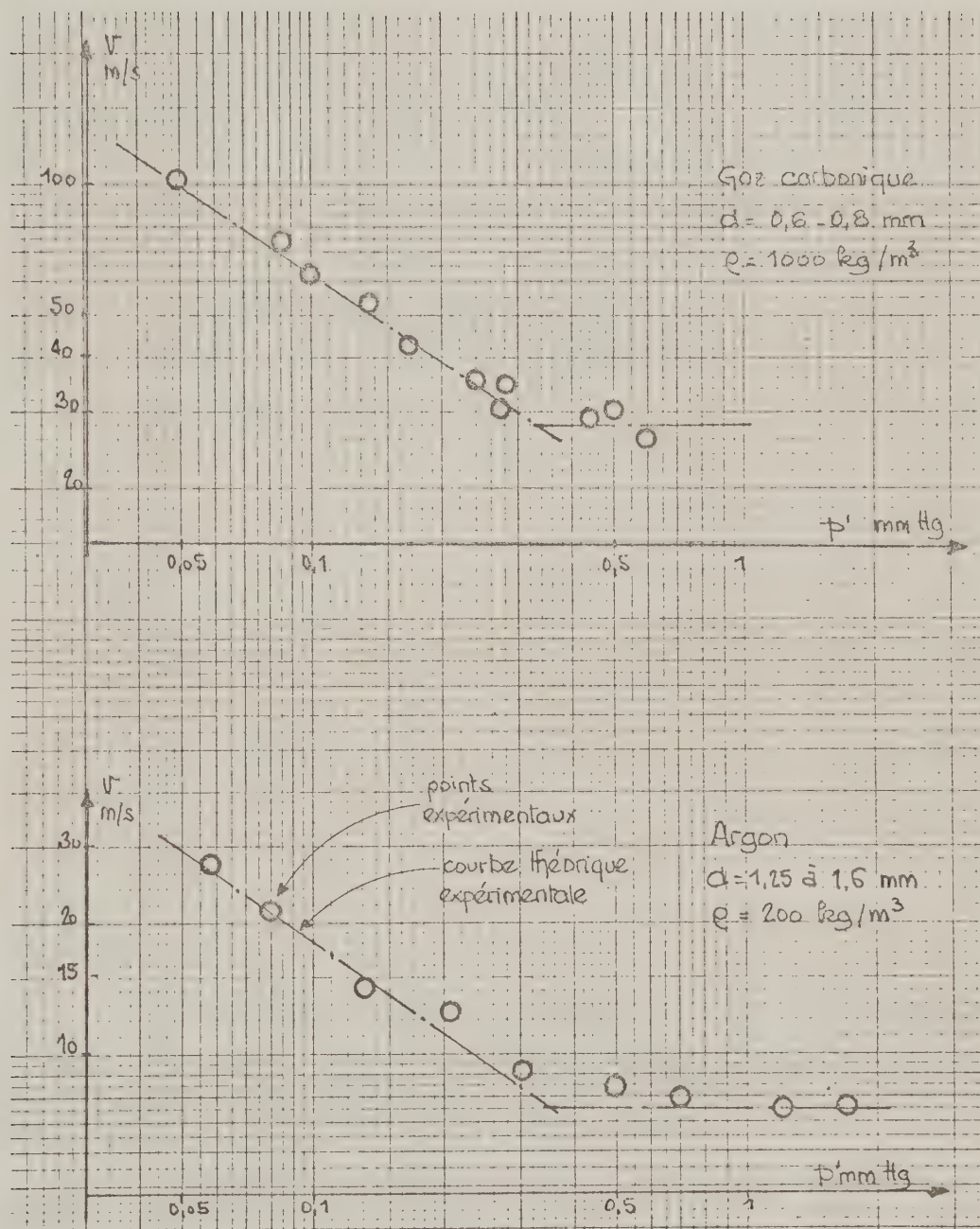


Fig. 32- Détermination de la fonction φ pour l'argon et le gaz carbonique.

3eme PARTIE

ENVOL EN LYOPHILISATION

Nous avons établi les relations fixant les limites des régimes d'écoulement autour d'une sphère et les équations donnant sa vitesse d'envol dans ces régimes. Il nous reste à examiner comment en lyophilisation ces données s'appliquent et si elles sont vérifiées.

En effet si nous connaissions à tout instant et le flux de vapeur et le poids spécifique réel de chaque particule, il nous serait possible au moyen des équations précédentes de déterminer l'envol.

Mais comme lors d'un cycle de séchage le poids spécifique des particules évolue différemment selon leur diamètre, les équations ne peuvent donner qu'une fourchette de valeurs que nous allons essayer de réduire.

3.1. ENVOL DE PARTICULES HOMOGENES EN LYOPHILISATION

Supposons un cycle de lyophilisation où toutes les particules (de diamètre hétérogène) aient à tout instant le même poids spécifique et appliquons alors les équations générales au cas de leur vapeur d'eau.

3.1.1. Pressions des points limites

D'après l'équation (26) et compte tenu de $X'_m = 4,5 \cdot 10^{-5} m$ pour la vapeur d'eau,

$$p' = \frac{0,25 \cdot 10^{-3}}{d} \quad (30)$$

p' étant la pression de la vapeur d'eau

d. mm	0.2	0.4	0.6	1.	1.5
p' mm Hg	1.25	0.6	0.4	0.25	0.165

Tableau 7 - Pressions des points limites.

3.1.2. Influence de la température de la vapeur sur les envols

La température de la vapeur intervient dans :

- la courbe des points limites :

$$p'(\tau) = p'_0 \frac{T'}{T_0}$$

- la fonction ψ :

$$\psi'(\tau) = \psi_0 \frac{T'}{T_0}$$

- la vitesse d'envol :

$$v = 0,545 \psi'(\tau) \frac{d^2 e}{\eta'(\tau)}$$

Au cours d'un cycle et suivant le mode de chauffage, la température de la vapeur varie de 270°K à 320°K. Ces variations sont faibles. En effet, en régime laminaire, la vitesse décroît de 15% sur cet intervalle de température tandis qu'en régime de glissement, la fonction ψ augmentant en proportion du rapport des températures absolues, la vitesse d'envol croît de 3%. Elles influencent donc peu les vitesses d'envol.

3.1.3. Graphique des évaporations spécifiques avec pour facteur limitant les envols

Un cycle de lyophilisation se caractérise par l'évaporation spécifique, c'est-à-dire la masse d'eau sublimée par mètre carré de plateau vibrant et par heure.

Nous distinguerons :

- l'évaporation spécifique instantanée obtenue pendant un intervalle de temps très court (E_s)
- l'évaporation spécifique moyenne obtenue au cours d'un cycle (E_{sm}).

A 20°C et 1 mmHg, pour la vapeur d'eau

$$E_s = 3600 \cdot v \cdot \rho'_0 \cdot p'$$

$$\rho'_0 = \frac{18 \cdot 273}{22,4 \cdot 360 \cdot 293} = 10^{-2} \text{ kg/m}^3$$

d'où l'expression de l'évaporation spécifique en fonction de la vitesse de la vapeur et de sa pression :

$$E_s = 3,6 \cdot v \cdot p' \quad (31)$$

La fig. 33 représente en coordonnées logarithmiques la variation de l'évaporation spécifique en fonction de la pression avec pour facteur limitant l'envol des particules.

Les diverses courbes s'établissent comme suit :

Evaporation spécifique en régime laminaire :

Portant la valeur de v' obtenue par l'équation (21) dans l'équation (31) il vient :

$$E_s = 1,96 \cdot 10^{-8} d^2 \cdot p' \quad (32)$$

C'est une famille de droites de pente égale à -1

Limite des régimes laminaire et intermédiaire

$$Re = \frac{v \cdot d \cdot \rho'_0 \cdot p'}{\eta'} = 2$$

soit

$$E_s = \frac{3600 \cdot 2 \eta'}{d}$$

En combinant cette équation avec l'équation (32)

$$E_s = 100 p'^{0,33} \quad (33)$$

C'est une droite de pente égale à 0,33.

Evaporation spécifique en régime de glissement

$$E_s = 1,96 \cdot 10^8 \varphi d^2 p'$$

or

$$\varphi = 3,3 K_n^{0,7} = 3,3 \left(\frac{\chi'_m}{p' \cdot d} \right)^{0,7}$$

d'où

$$E_s = 5,9 \cdot 10^5 d^{1,3} p'^{0,3} \quad (34)$$

C'est une famille de droites de pente égale à 0,3.

Limite des régimes laminaire et de glissement

De l'équation (26) nous tirons :

$$d = \frac{\chi'_m}{0,18 p'}$$

En portant cette valeur dans (34) il vient :

$$E_s = \frac{12}{p'} \quad (35)$$

Droite de pente égale à -1

Cet abaque est établi pour un poids spécifique de particules de 1000 kg/m³. Toutefois il peut être utilisé pour déterminer l'évaporation spécifique pour des particules ayant un poids spécifique différent par déplacement de l'échelle des ordonnées d'une longueur équivalente au logarithme du rapport des poids spécifiques.

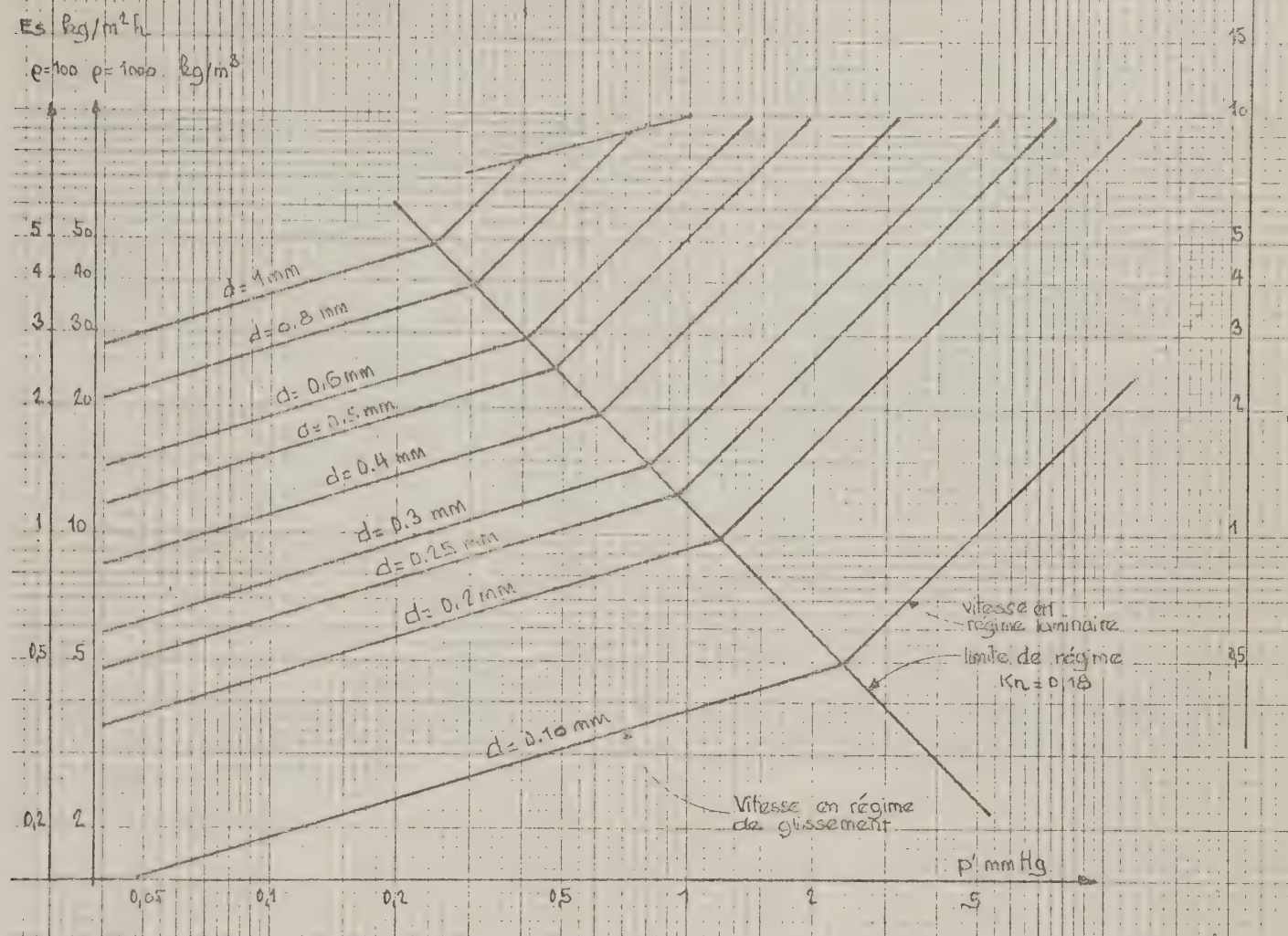
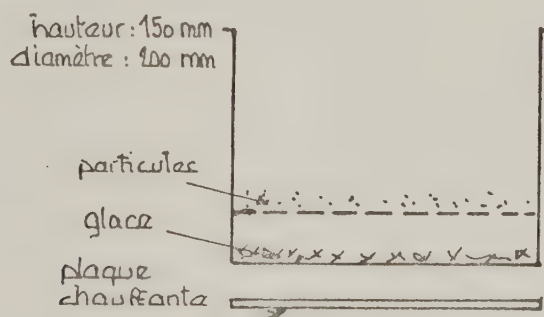


Fig. 33 - Evaporation spécifique avec pour facteur limitant les envols.

3.1.4. Contrôle de l'évaporation spécifique en fonction du diamètre d'envol

Cette série d'expériences est réalisée sur le montage utilisé en lyophilisation (et décrit au chapitre 3) à l'exception du support de particules représenté ci-dessous :



Les essais sont menés sur des particules de lait cryodesséché ayant une teneur résiduelle en eau inférieure à 1 %.

Nous mesurons pour une pression de vapeur donnée :

le flux de vapeur,

le diamètre des particules envolées.

Réf.	d mm	ρ kg/m ³	p' mm Hg	Es mesuré kg/m ² h	Es abaque kg/m ² h	Ecart %
232	0.45	700	0.750	15	21	28
230	0.42	500	0.400	8.2	9	9
231	0.30	500	0.800	6.4	7.5	12
233	0.18	500	0.350	3.8	5	24
234	0.13	500	0.190	2.8	3.3	15

Tableau 8 - Contrôle des envols en lyophilisation.

La dernière colonne du tableau traduit l'écart entre la valeur mesurée de l'évaporation spécifique et sa valeur théorique en régime de glissement ou laminaire suivant le cas. Ces écarts peuvent paraître importants, mais ils sont faibles comparés à ceux qui auraient été obtenus en négligeant l'influence du régime de glissement, comme le montre la fig. 34 - ci-dessous - où est donnée la valeur de φ en fonction du nombre de Knudsen pour les mêmes expériences

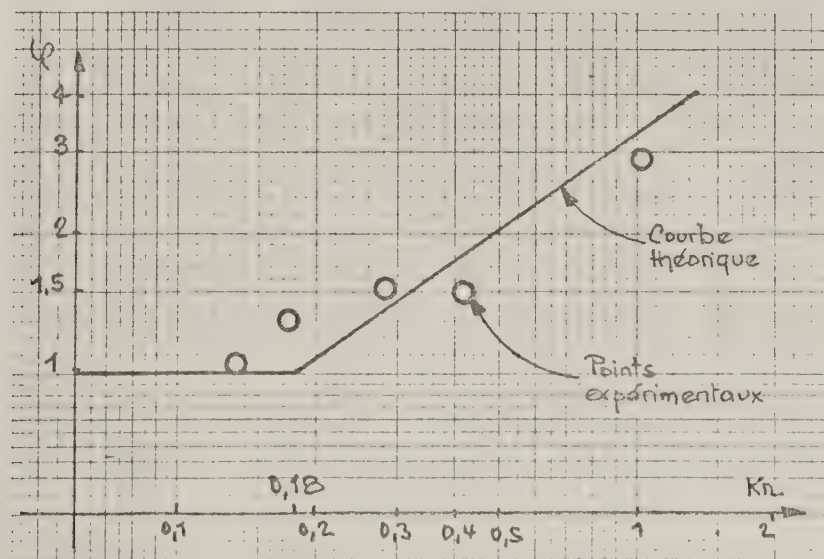


Fig. 34 - Fonction φ en lyophilisation.

3. 2.. . ENVOLS EN LYOPHILISATION DE PARTICULES HETEROGENES

Les équations d'envol établies précédemment sont applicables à tous les procédés de lyophilisation et permettent de prédire le diamètre des particules envolées en fonction des conditions de pression de vapeur et d'évaporation spécifique pourvu que soit connu toutefois le poids spécifique réel des particules au cours du cycle - ce qui est très rarement le cas.

Aussi l'application que nous allons faire de ces résultats généraux sera-t-elle spécifique de caractéristiques de lyophilisation précisées au chapitre suivant.

En cours de cycle la pression de vapeur dans l'enceinte et l'évaporation spécifique évoluent mais nous avons remarqué que l'intensité des envols correspondait toujours au maximum d'évaporation spécifique. Par ailleurs cette évaporation spécifique maximale répond à une perte en eau de 60 à 90% de l'eau totale. Il est logique dans ces conditions de supposer que les particules les plus petites qui s'envolent sont sèches et qu'en conséquence pour du lait à 35% de matières sèches leur poids spécifique est voisin de 385 kg/m³.

Mais en cours de cycle le volume apparent diminue de moitié (ce qui n'est pas le cas en lyophilisation en plaque). Le poids spécifique des particules en fin de cycle est donc de 770 kg/m³ car le diamètre des particules évoluant peu la porosité du lit reste constante.

Pour chaque cycle seront mesurés ou calculés :

- le diamètre des plus grosses particules envolées,
- l'évaporation spécifique maximale,
- la pression de vapeur au moment du maximum d'évaporation.

Les résultats sont donnés par le tableau 9 ci-dessous :

Raf	Diamètre envols mm	Es mesuré kg/m ² h	pression vapeur mm Hg	Es calculé (p=385) kg/m ² h	Es calculé (p=770) kg/m ² h
251	0.3	5.15	0.52	5.	10.
252	0.32	7.7	0.60	5.6	11.2
253	0.4	10.5	0.67	8.7	17.4
254	0.3	6.2	0.59	5.2	10.4
254	0.36	7.5	0.67	6.4	12.8
255	0.32	10.	0.74	6.	12.
256	0.39	12.5	0.88	6.7	13.4
257	0.4	13	0.82	9.5	19.

Tableau 9 - Envols en cours de lyophilisation.

Dans ce tableau sont également indiquées :

- l'évaporation spécifique calculée avec pour facteur limitant les envols à partir de l'abaque fig. 33 pour un poids spécifique de particule de 385 kg/m³.
- la même évaporation spécifique pour un poids spécifique de 770 kg/m³.

Il apparaît que l'évaporation spécifique expérimentale se situe entre les deux valeurs calculées mais elle est plus ou moins proche de l'une d'elle. Cette différence pourrait être attribuée à l'épaisseur de couche : en effet les cycles où l'évaporation spécifique mesurée est proche de celle calculée en prenant 385 kg/m³ sont courts et correspondent à de faibles épaisseurs de couche de 2 à 3 mm tandis que pour les autres l'épaisseur variait de 8 à 13 mm. En conséquence il paraît préférable de lyophiliser en fortes couches afin d'abaisser le diamètre des envols.

CONCLUSIONS

L'étude des envols a permis de développer les notions relatives aux écoulements en gaz raréfiés autour de particules sphériques, et de préciser et les limites du régime de glissement et les équations de transferts de quantités de mouvement qui s'y rattachent.

En appliquant ces résultats généraux à la lyophilisation, nous avons mis en évidence l'importance du régime de glissement où l'évaporation spécifique avec pour facteur limitant les envols est multipliée par un facteur φ par rapport à la valeur calculée en régime laminaire. φ est une fonction du nombre de Knudsen et en tant que tel son influence sera d'autant plus prononcée que les particules seront plus petites et les pressions plus basses.

Pour le lait à 35% de matières sèches lyophilisé à une pression de 0,6 à 0,8 mmHg nous avons obtenu les conditions d'évaporation spécifique maximale en fonction du diamètre des plus petites particules :

$d = 0,3 \text{ mm}$	$Es = 5 \text{ à } 7 \text{ kg/h. m}^2$
$d = 0,3 \text{ à } 0,4$	$Es = 7 \text{ à } 10$
$d = 0,4$	$Es = 10 \text{ à } 13$

CHAPITRE III

LYOPHILISATION DE PARTICULES

Pour un lit de particules de granulométrie et de poids spécifique donnés, l'envol fixe la limite supérieure de l'évaporation spécifique en cours de cycle.

Il est de toute évidence que pour atteindre cette limite doivent être satisfaites certaines conditions de transferts de chaleur et de masse à l'intérieur ou à l'extérieur de la particule.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à l'élimination de l'eau par sublimation, laissant hors de notre champ les problèmes relatifs à la fin du séchage et en particulier la désorption.

1ère PARTIE

INTRODUCTION

1.1. ELEMENTS DE BIBLIOGRAPHIE

Dans une étude des coûts du fruit lyophilisé, F. SAUVAGEOT propose diverses techniques de réduction de ces coûts et notamment celles ayant pour but d'accélérer la lyophilisation par secouage du produit divisé en particules, estimant que le gain d'investissements correspondant à la réduction du temps de lyophilisation est supérieur à l'augmentation de coût entraîné par l'amélioration des techniques.

Les procédés faisant appel à ce principe sont multiples et ont surtout fait l'objet de dépôts de brevets ; c'est la cas notamment de :

- F.M.C. Corporation (1968-Brevet) pour la lyophilisation sur couloir vibrant de fines particules pulvérisées et congelées sous-vide.

Le temps de séchage donné par

le constructeur est de 40 secondes pour des particules de " l'ordre de microns" ; l'évaporation spécifique est de 1,75 kg/h.m² de plateau vibrant ;

- NIRO ATOMISER (HANSEN - 1967) dont le procédé utilise le principe d'apport de chaleur par vis chauffante transporteuse, l'enveloppe cylindrique étant constituée d'une paroi filtrante servant de barrière aux envols ;
- HUPP Corporation (1966-Brevet) qui propose la lyophilisation de particules sur tapis transporteur avec chauffage par rayonnement au dessus et au dessous du tapis, les particules étant agglomérées entre elles et sur le tapis par compression. Le constructeur indique des temps de lyophilisation en fonction de l'épaisseur de couche :

32 mn pour une couche de 6 mm,
8 mn pour une couche de 3 mm,
2 mn pour une couche de 1,25 mm,
0,5 mn pour une couche de 0,6 mm.

- KRAUSS MAFFEI (1967) qui adapte à la lyophilisation le principe des tours de séchage à plateaux. Les temps de séchage sont réduits de 6 (à 10) heures à 1 (à 3) heures en fonction du produit et de sa forme. Des puissances d'évaporation spécifique moyenne de 3 kg/h par mètre carré de surface de chauffe sont citées. Le produit est brassé et transporté par des pelles en forme de soc de charrue d'un plateau à l'autre.
- PENSALT CHEMICALS Corporation (1966-Brevet) qui, employant également des techniques de vibration, n'utilise les vibreurs que périodiquement en fonction de la teneur en eau du produit.

Il semble qu'en la matière les projets soient nombreux mais ils n'ont donné lieu qu'à des descriptions sommaires de procédés ou de matériels et à notre connaissance aucun d'entre eux n'a fait l'objet de communication.

- OETJEN (1966), estime qu'il est possible d'obtenir en lyophilisation de particules en mouvement des évaporations moyennes de 3,3 à 8 kg/h. m², avec un maximum deux à trois fois supérieur en début de cycle, mais ce sont les travaux qu'il a présentés au Congrès de Lausanne (1969) qui offrent un intérêt tout particulier car ils s'attachent à montrer l'influence des divers paramètres de lyophilisation : OETJEN met en évidence que les transferts de chaleur en lit de particules en mouvement augmentent avec la fréquence d'agitation du lit jusqu'à 1 Hz et qu'au dessus de cette valeur l'augmentation des transferts n'est plus sensible. Pour cette fréquence le temps de séchage serait proportionnel à l'épaisseur de couche.
- DUPRAT (1969) présente la lyophilisation de particules en paillettes en tambour rotatif. Selon lui le rapport surface-épaisseur commande la vitesse de séchage. Toutefois il ne précise pas si le transfert est limitant à l'intérieur ou à l'extérieur de la particule.

1.2. APPAREILLAGE

Dans le procédé de lyophilisation que nous proposons, les particules sont agitées tout au long du cycle en faisant vibrer verticalement le plateau support à une fréquence de 25 Hz et une amplitude réglable de 0 à 0,8 mm. L'appareillage que nous avons utilisé est de type laboratoire et permet l'étude en discontinu des cycles de lyophilisation sur des quantités de produits de 40 à 300g par charge.

1.2.1. Description

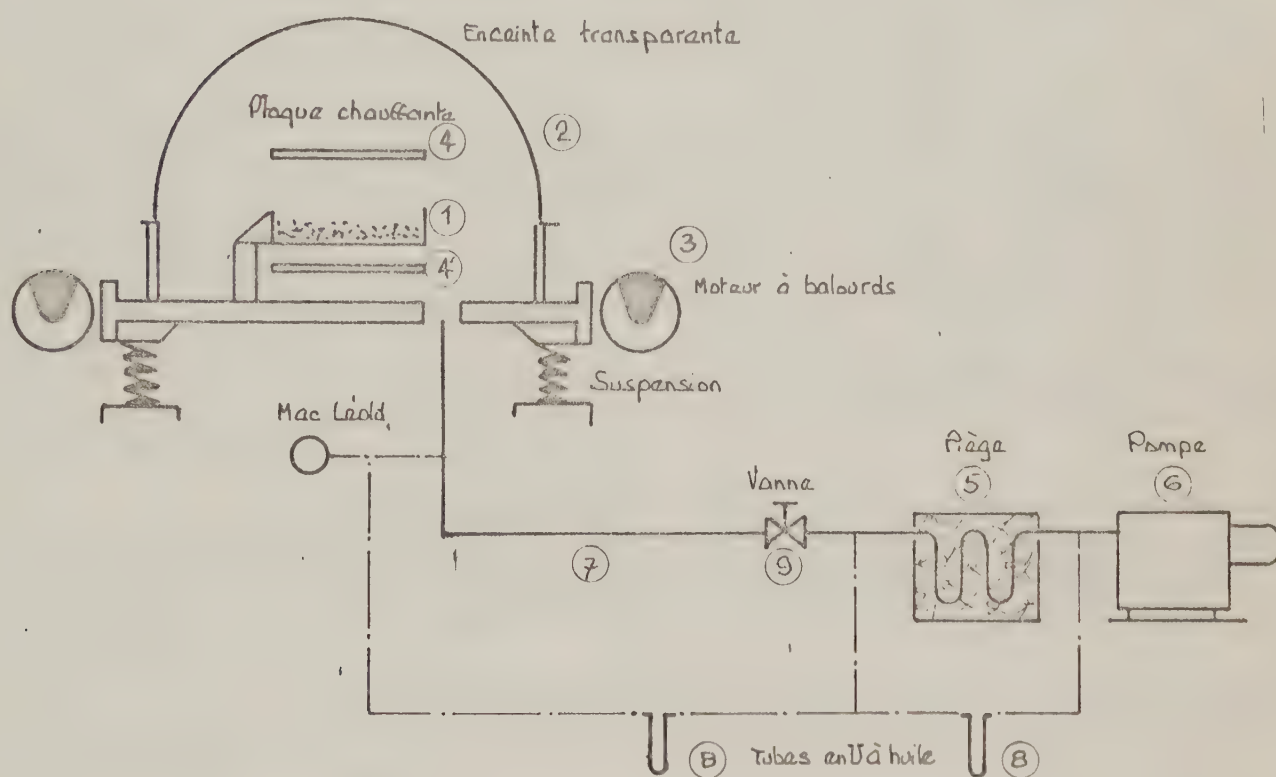


Fig. 35- Schéma de l'appareillage de lyophilisation.

Le plateau de lyophilisation (1) de 0,04 m² est solidaire d'une enceinte suspendue (2) vibrée par deux moteurs à balourds (3). Deux plaques chauffantes, non solidaires de la partie vibrante, (4) et (4') contrôlées et maintenues en permanence à la température désirée, ont une puissance totale maximale de 3 kW et réglable par variation de la tension d'alimentation.

Le circuit "élimination des vapeurs" se compose d'un piège (5) refroidi par un mélange carbo-glace-acétone, d'une pompe à palettes de 100 m³/h, d'une tuyauterie (7) de 1 à 3 m de longueur et 0,05 m de diamètre. Une vanne manuelle (9) permet de faire varier la pression dans l'enceinte.

1.2.2. Méthode de mesures

Les grandeurs caractéristiques d'un cycle de lyophilisation sont :

- les températures
- les pressions
- le flux instantané de vapeur.

Les températures sont mesurées et enregistrées à l'aide de thermocouples dont les têtes sont fixées :

- sur la face supérieure du plateau vibrant ($T'p$)
- à 3 mm du plateau vibrant ($T'v$: température de la vapeur dans le lit)
- sur les éléments chauffants de la plaque supérieure ($T''p$)

Les pressions sont mesurées par deux tubes en U à huile (8) inclinés, l'un donnant la différence de pression entre l'enceinte et le piège, l'autre entre le piège et la pompe. Le débit de la pompe est suffisant pour assurer une pression partielle d'air dans l'enceinte inférieure à 0,01 mmHg, cette valeur correspondant pour un vacustat à forte compression à 0,06 mmHg pour un mélange air-vapeur. On peut donc estimer que la pression totale indiquée par les tubes à huile est la pression de vapeur.

Au niveau de la pompe la pression est inférieure à 0,005 mmHg et les pressions avant le piège et dans l'enceinte (supérieures à 0,05 mmHg) se déduisent des lectures des tubes en U.

Le flux instantané est calculé à partir des mesures de pression le produit de la différence de pression au long du tuyau par la pression moyenne qui y règne est directement proportionnel au débit massique de vapeur. Les pressions sont relevées toutes les 1 ou 2 minutes pour des durées de cycles de 10 à 100 minutes.

Un détail de calcul du flux de vapeur est donné en annexe (6) ainsi qu'une discussion de la validité et des limites de cette méthode très simple de mesure des flux de vapeur.

1.2.3. Exemple d'utilisation

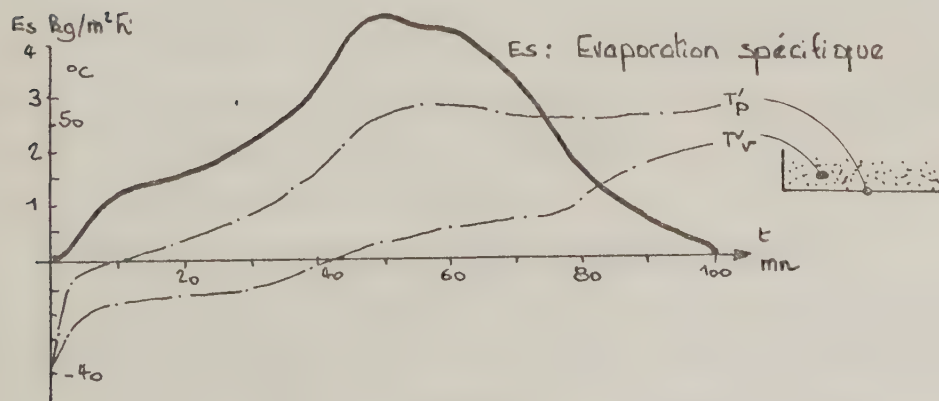


Fig. 36 - Mesures effectuées au cours d'un cycle

Cycle de lyophilisation de particules en lit vibrant

- Surface du plateau : 0,04 m²
- Charge : 240 g
- lait 35 % de matières sèches
- chauffage par le bas

Chaque cycle donne lieu à l'établissement d'un relevé graphique du type de celui présenté ci-avant où sont portés en fonction du temps :

- la température du plateau vibrant : $T'p$
- la température de la vapeur dans le lit : $T'v$
- la courbe d'évaporation spécifique instantanée déduite des mesures de flux.

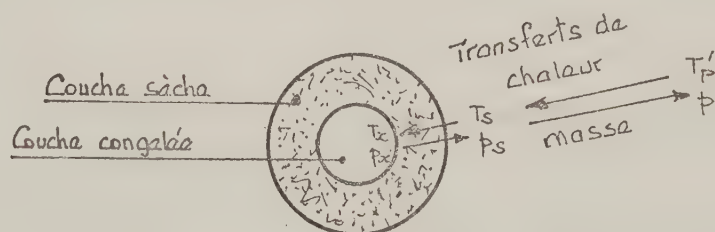
1.3. NOTIONS DE BASE SUR LES TRANSFERTS ET PLAN

La recherche d'une évaporation spécifique la plus haute possible se rattache à l'étude des transferts de chaleur et de masse des "sources" au front de sublimation.

Ces transferts sont doubles :

- transferts à l'extérieur de la particule,
- transferts à l'intérieur de la particule.

Nous allons définir les grandeurs caractéristiques qui entrent en jeu dans ces transferts :



./ Transferts de chaleur de la source à la surface de la particule

- température de la source (T') : c'est la température du plateau vibrant ou des résistances électriques. Elle est limitée par les matériaux employés (600°C pour les résistances chauffantes).
- température de surface (T_s) : elle ne peut dépasser une valeur critique au-delà de laquelle le produit se dégrade.
- coefficient de transfert.

./ Transferts de masse de la surface au piège

- pression en surface (p'_s) : c'est la pression de vapeur dans l'enceinte augmentée de la perte de charge dans le lit (qui dépend de la position de la particule).
- pression au niveau du piège

- coefficient de transfert, qui dépend de la pression et de la nature du tuyau.

Ces transferts de masse ne seront pas abordés ici et la pression dans l'enceinte fera partie des paramètres de lyophilisation. Il faut noter que ce choix n'exclut pas la possibilité de transferts de masse limitant à l'extérieur de la particule, et dans ce cas nous supposerons qu'en modifiant les dimensions des tuyaux (7) il serait possible d'y remédier.

. / Transferts de chaleur à l'intérieur de la particule

- température de surface (T_s)
- température du front de sublimation (T_x) elle est liée aux transferts de masse par la pression au front de sublimation donnée par la courbe d'équilibre pression-température et étudiée en annexe (2). La température du front doit être inférieure à la température de fusion.
- coefficient de transfert (h) : conductibilité thermique de la couche sèche, déterminée en annexe (4).

. / Transferts de masse à l'intérieur de la particule

- pression en surface (p_s)
- pression au front de sublimation (p'_x) qui doit être inférieure à la pression d'équilibre correspondant à la fusion.
- coefficient de transfert de masse (G), étudié annexe (5)

L'étude des transferts doit déterminer quel est au cours du cycle le transfert limitant pourquoi et comment y remédier ? Les transferts seront limitants à l'intérieur de la particule lorsqu'une petite augmentation de flux de chaleur (de masse) entraîne un dépassement de la température critique de surface (de la température critique du front de sublimation). Dans le cas contraire les transferts sont limitants à l'extérieur de la particule.

Le plan de ce chapitre est donc dicté par la question qui vient d'être posée : tout d'abord nous étudierons les transferts de chaleur et de masse à l'intérieur de la particule en supposant les transferts extérieurs infinis ; puis nous aborderons les problèmes relatifs aux transferts de chaleur des éléments chauffants au lit de particules ; enfin nous tenterons de déterminer les conditions optimales de lyophilisation et les évaporations spécifiques qui en résultent.

2ème PARTIE

TRANSFERTS A L'INTERIEUR D'UNE PARTICULE

Dans cette étude nous faisons abstraction des phénomènes de transferts dans le lit de particules et nous supposons que tout au long du séchage la température de surface est égale à la température critique.

2.1. EQUATIONS DE TRANSFERTS

2.1.1. Hypothèses

- la sublimation s'effectue en régime pseudo-stationnaire.
- la chaleur sensible de la matière sèche est négligeable devant la chaleur latente de la sublimation.

2.1.2. Développement des équations générales

Pour une particule de diamètre d , de conductibilité thermique de la matière sèche k , de coefficient de transfert en écoulement hydrodynamique G , de chaleur latente de sublimation L_s , et de poids de glace par unité de volume ρ_g , les équations de transferts de chaleur et de masse entre la surface de la particule à une température T_s et une pression p_s et le front de sublimation de rayon x , à une température T_x et une pression p'_x , s'écrivent :

. / Flux de chaleur

Pour une position x du front de sublimation l'équation du flux chaleur s'établit comme suit :

$$q = - 4\pi x^2 k \frac{dT}{dx}$$

par intégration :

$$q = 4\pi \frac{\frac{d}{2} x}{\frac{d}{2} - x} k (T_s - T_x) = \frac{d\phi}{dt} \quad (36)$$

. / Flux de masse

L'équation du flux de masse s'obtient de façon analogue :

$$M = 4\pi \frac{\frac{d}{2} x}{\frac{d}{2} - x} G (p'_x - p'_o) = \frac{q}{L_s} \quad (37)$$

. / Soit en combinant ces deux expressions et avec intervention de la relation liant pression et température d'équilibre - (proposée en annexe 2) -

$$p^* = u T_e^* + w \quad T_e^* : \text{équilibre dans l'enceinte}$$

il vient l'équation générale du flux de chaleur qui traduit les lois de conservation de l'énergie :

$$q = \frac{4\pi d \cdot x k (T_s - T_e^*)}{(d - 2x) \left(1 + \frac{k}{u G L_s} \right)} \quad (38)$$

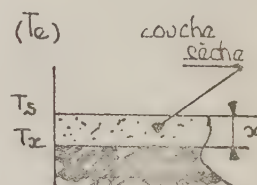
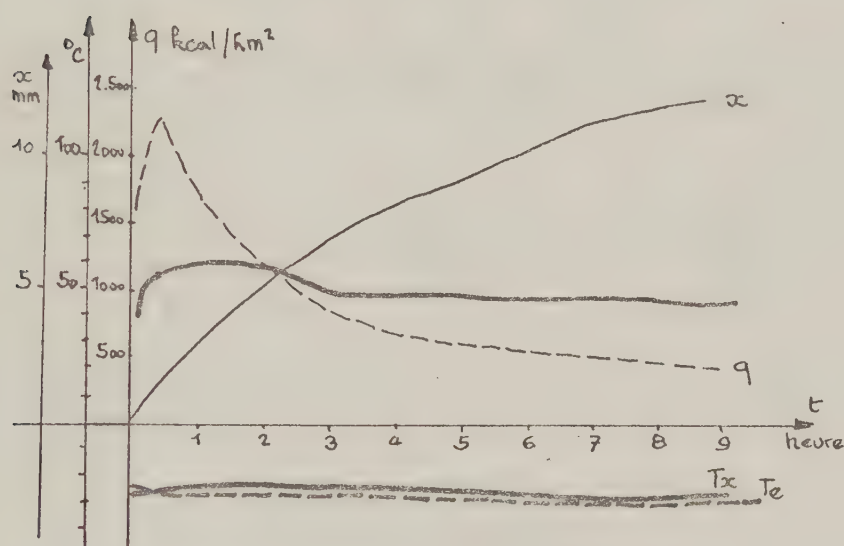
2.1.3. Simplification de l'équation

L'équation (38) pour une particule peut être simplifiée à partir d'observations faites sur une lyophilisation en plaque.

- ./ Equation générale pour une plaque : en effectuant un calcul semblable au précédent, le flux de chaleur pour une plaque de surface unité s'écrit :

$$q = \frac{k (T_s - T_e^*)}{x \left(1 + \frac{k}{u \cdot G \cdot L_s} \right)} \quad (39)$$

Expériences : la fig. 37, ci-dessous, donne les relevés des températures de surface T_s , du front de sublimation T_x , d'équilibre dans l'enceinte T_e^* . L'apport de chaleur est régulé en fonction d'une température de surface constante. La pression dans l'enceinte varie peu au cours du cycle. L'épaisseur de couche est de 40 mm.



Ref 175

T_e^* : Température d'équilibre
à la pression de l'enceinte
 q : flux de chaleur

Fig. 37 - Cycle de lyophilisation en plaque pour du lait à 35% de M.S.

- ./ Equation simplifiée pour la plaque : l'écart entre la température d'équilibre dans l'enceinte T_e^* et la température du front de sublimation reste très petit pendant tout le cycle devant l'écart entre la température de surface et la température du front de sublimation. Le flux de chaleur peut donc être calculé avec une très bonne approximation en négligeant le terme

$$\frac{k}{u \cdot G \cdot L_s}$$

devant 1.

Cette approximation a été vérifiée dans l'intervalle de pressions 0,3-0,8 mmHg

Dans ce même intervalle, aucune fusion n'est constatée au niveau du front de sublimation.

- . / Equation simplifiée pour une particule : la similitude des équations de transfert (38) et (39) permet d'appliquer la simplification précédente à la particule :

$$q = \frac{4\pi k x d (T_s - T_e^*)}{d - 2x} \quad (40)$$

où T_e^* température d'équilibre dans l'enceinte sera déterminée sur la courbe d'équilibre à partir de la mesure de la pression dans l'enceinte.

2.2. TEMPS DE LYOPHILISATION

Le flux de chaleur déterminé par l'équation (40) est égal à la quantité de chaleur instantanée dissipée lors de la sublimation :

$$\frac{4\pi x d k (T_s - T_e^*)}{d - 2x} = \frac{4\pi \cdot L_s \cdot \rho_g \cdot x^2 dx}{dt} \quad (41)$$

d'où par intégration entre $x = \frac{d}{2}$ et $x = 0$, le temps de lyophilisation d'une particule :

$$t = \frac{L_s \cdot \rho_g \cdot d^2}{24 k (T_s - T_e^*)} \quad (42)$$

Application numérique

Le tableau ci-dessous donne en minutes pour du lait le temps minimum théorique de lyophilisation, pour une température de surface $T_s = +30^\circ\text{C}$ et une température d'équilibre dans l'enceinte $T_e^* = -20^\circ\text{C}$, un coefficient de conductibilité thermique $k = 0,08 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$

d. mm	0.42	0.67	1.1	2.08
t mn	0.05	0.15	0.35	1.3

Tableau 10 - Temps de lyophilisation de particules de lait.

La fig. 38, page suivante, donne le flux maximum de chaleur dans une particule de lait de 1 mm de diamètre, dans des conditions de transfert identiques aux précédentes.

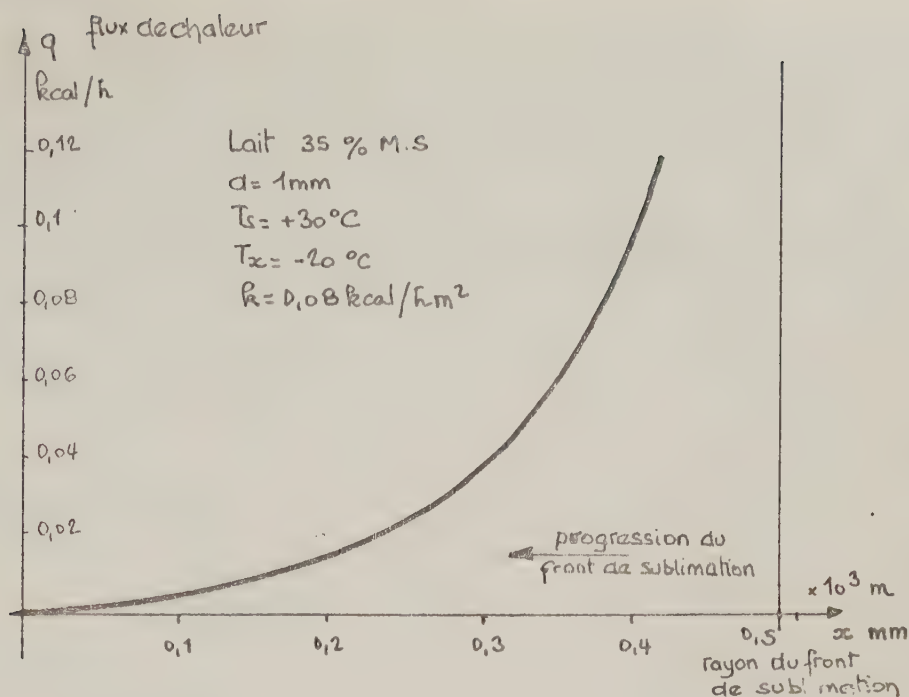


Fig. 38 - Transferts de chaleurs dans une particule de lait de 1 mm de diamètre.

Nous considérerons que la température critique pour le lait est de 30°C . Aucune altération n'est visible à l'oeil nu à cette valeur alors qu'à partir de 50°C une légère coloration brun jaune apparaît.

2.3. DISCUSSION DES HYPOTHESES

2.3.1. La chaleur sensible de la matière sèche est négligeable devant la chaleur latente de sublimation de la glace :

Pour une masse unité de particule :

- masse d'eau sublimée	0,715 kg	
- chaleur latente de sublimation		<u>500 kcal</u>
- masse de matière sèche	0,385 kg	
- chaleur sensible pour une variation de température de 50°C		<u>9,5 kcal</u>

Cette première hypothèse se trouve donc bien vérifiée.

2.3.2. Le transfert de chaleur se développe en régime stationnaire :

Au début de cette partie, nous avons posé que la température de surface était constante et égale à la température critique.

En 2.1.3., nous avons montré que la température du front de sublimation était également constante.

Si le transfert de chaleur est stationnaire c'est que la vitesse d'échauffement de la matière sèche est très grande devant la vitesse de sublimation de la glace. C'est ce que nous allons vérifier en comparant le temps d'échauffement de la particule au temps de sublimation, et nous prendrons comme exemple une particule de 1 mm de diamètre.

En utilisant l'abaque de WILLIAMSON-ADAMS (MAC ADAMS 1964) le temps de réchauffement est donné par la relation :

$$t = \frac{\rho C_p d^2}{4k} X$$

où X est une fonction de

$$Y = \frac{T' - T_f}{T' - T_i}$$

Dans notre cas, la résistance superficielle est nulle et $T' = T_s$. Nous allons calculer le temps pour porter le centre de la particule à une température de $+20^\circ\text{C}$, en partant d'une température uniforme de -20°C , pour une température extérieur de $+30^\circ\text{C}$.

soit :

$$\begin{aligned} T_i &= -20^\circ\text{C} \\ T_f &= +20^\circ\text{C} \\ T' &= +30^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Il vient $Y = 0,5$ et par lecture sur l'abaque $X = 0,15$

d'où

$$t = 0,0053 \text{ mn}$$

Ce temps est très petit devant le temps de sublimation calculé par (42) : $0,29 \text{ mn}$

Les conditions de régime stationnaire se trouvent vérifiées.

2.4. CONCLUSIONS

Les observations faites en lyophilisations en plaque ont permis de simplifier les équations de transferts à l'intérieur d'une particule, mais elles font aussi apparaître que les transferts de masse ne seront jamais limitants pour des particules de lait dans un intervalle de pression de 0,3 à 0,8 mmHg, car les transferts de chaleur à l'intérieur de la particule le seront toujours pour des valeurs de flux plus faibles.

Les résultats des calculs font apparaître pour des particules de lait de 0,2 à 2 mm de diamètre des temps de lyophilisation théoriques très courts . En conséquence nous pouvons supposer que les transferts de chaleur en cours de cycle seront limitants à l'extérieur de la particule, sinon en totalité du moins pendant une grande partie du cycle, à partir du moment où le temps de séjour des particules oscillera entre 10 et 100 minutes.

Cette conclusion donne une importance toute particulière à l'étude des transferts de chaleur à l'extérieur de la particule.

3ème PARTIE

TRANSFERTS A L'EXTERIEUR DES PARTICULES

Les transferts vers le lit se développent à partir de deux "sources" de chaleur :

- une plaque inférieure avec apport de chaleur par l'intermédiaire du plateau vibrant.

Nous n'étudierons que les transferts entre le plateau vibrant et le lit de particule car les transferts entre la plaque chauffante et le plateau vibrant ne sont jamais limitants.

- une plaque supérieure avec apport direct de chaleur aux particules.

Les conditions expérimentales ne permettent pas d'obtenir avec précision la température du plateau vibrant désiré (trop grande inertie des plaques pour des durées de cycle très courtes). Ces difficultés expérimentales expliquent pourquoi dans une même série d'expériences la température du plateau évoluera de façon légèrement différente suivant le cycle.

Connaissance de la température de surface T_s

Dans le cas d'une lyophilisation en plaque HARDIN (1965) pose qu'en tout point la vapeur et le solide qui sont en contact l'un et l'autre sont à la même température. S'il est logique de poser qu'il en est de même dans le cas d'une particule, cette hypothèse n'est pas suffisante pour justifier que l'indication du thermocouple au sein du lit donne la température de surface des particules. Aussi tenterons nous de la connaître par d'autres moyens chaque fois que ce sera possible.

3.1. TRANSFERTS DE CHALEUR DU PLATEAU VIBRANT AU LIT DE PARTICULES

3.1.1. Notion de coefficient global de transferts et conséquences

./ En l'absence de rayonnement le flux de chaleur entre deux éléments s'exprime par la relation générale:

$$q = S \cdot \alpha' \cdot \Delta T \quad (43)$$

où :

α' : coefficient global de transfert en kcal/h.m² ; °C.

Dans le cas d'un lit vibré de surface de plateau S et dans la mesure où toutes les particules intéressées par le transfert ont la même température, la relation (43) devient:

$$q = S \cdot \alpha' (T'_p - T_s) \quad (44)$$

où :

T'_p : température du plateau

T_s : température de surface des particules

α' : coefficient englobant les différents modes de transferts et la géométrie des particules.

Le coefficient α' pourrait être sensible aux variations opératoires suivantes :

- pression dans l'enceinte
- épaisseur de couche
- granulométrie des particules
- amplitude de vibration

./ L'évaporation spécifique dépend de

- $\Delta T = (T'_p - T_s)$
- α'

Dans le cas du lait, la température de surface T_s et le coefficient α' sont inconnus. Même si l'évaporation spécifique est mesurée, on ne peut en déduire l'influence des divers paramètres.

Le recours à des particules de glace élimine la première inconnue (puisque T_s est connue par la mesure de la pression dans l'enceinte) et permet donc de chiffrer l'influence des paramètres sur α' , donc sur l'évaporation spécifique.

./ Remarque

La pression au niveau du plateau vibrant dépend de la perte de charge dans le lit qui est tout au plus égale à celle de fluidisation :

$$\Delta p = h (p - p') (1 - \varepsilon)$$

Pour une évaporation spécifique de 4 kg/h.m² et une charge de 2,5 kg/m² aucun phénomène de fluidisation ne se manifeste s'il n'y a pas de vibration. La perte de charge dans le lit est donc inférieure à 0,18 mmHg et l'erreur commise sur α' inférieure à 15%.

3.1.2. Détermination de α' à l'aide de particules de glace

Les particules ont été congelées dans l'enceinte décrite chapitre 1 en 1.2.4.2. et leur granulométrie est comprise entre 0,3 et 2,5 mm. Elles ont été soumises au séchage dans l'appareillage décrit en 1.2. du présent chapitre.

3.1.2.1. Influence de la pression

Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau qui suit et les résultats schématisés fig. 39 (page suivante).

Ref	Charge kg/m ²	P't mm Hg	T _s °C	T' _p °C	E _s kg/m ² h	α' kcal/h.m ² °C
280	2.07	0.250	-31	-5	1.3	34
280	2.28	0.270	-20	0	1.5	35
280	1.6	0.360	-28	1.5	2.5	60
280	1.17	0.430	-26	+5	2.4	77
259	1.25	0.610	-23	+2.5	2.2	88
256	2.	0.840	-19	+14	7.8	165
251	1.8	0.840	-19	+11	7.8	180
254	2.	1.46	-14	+6	8	280
250	1.70	1.65	-15	+6	10.3	340
252	1.51	2.1	-9	+3	9.6	550
255	1.65	2.58	-7	+2	7.8	600
257	2.15	2.3	-8	+2	8.6	600

Tableau 11

Nous confirmerons, page suivante, que la charge n'a pas d'influence au dessous de 2,5 kg/m².

Le coefficient de transfert α' varie linéairement en coordonnées logarithmiques avec la pression entre 0,2 et 3 mmHg.

Cette variation est attribuable à la variation de la conductibilité thermique de la vapeur aux basses pressions lorsque le libre parcours moyen des molécules de gaz est grand devant la distance entre particules.

Remarque

Lors de l'étude de l'influence des autres paramètres, nous éliminerons l'influence de la pression en rapportant les valeurs de α' à une même pression de référence : 0,5 mmHg.

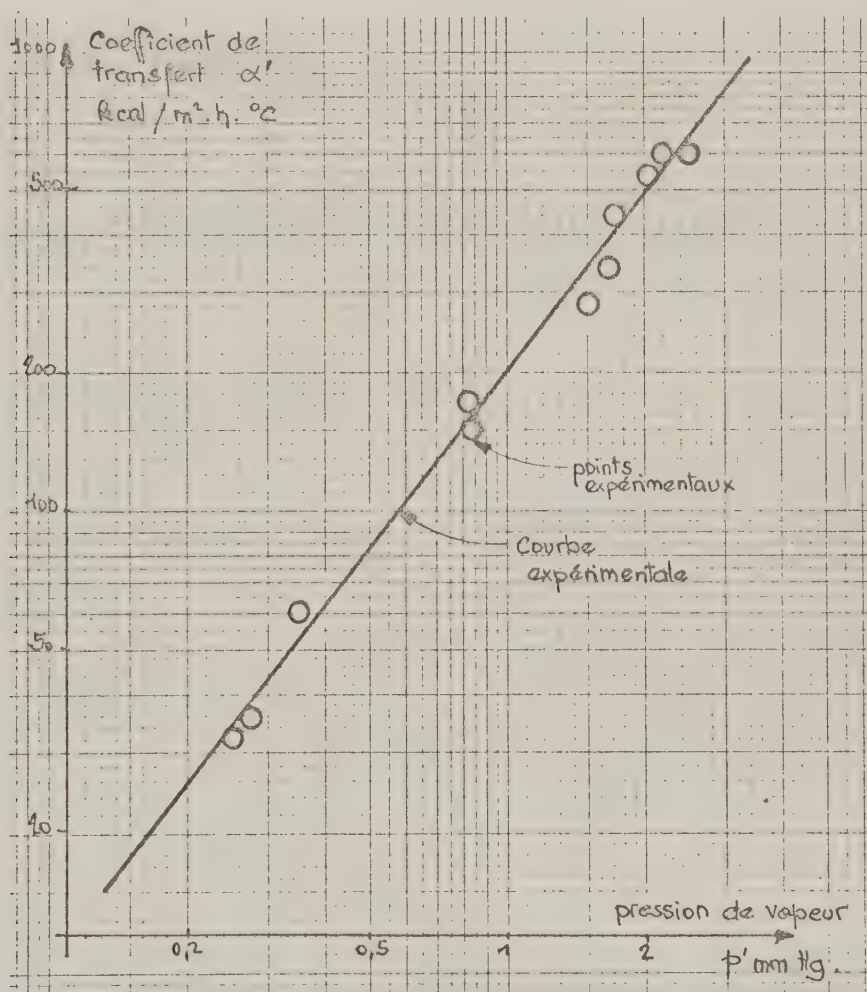


Fig. 39 - Influence de la pression sur α'

3.1.2.2. Influence de la charge

Ref	Charge kg/m ²	pression mm Hg	Température de surface °C	Température du plateau °C	Evaporation spécifique kg/m ² h	Coefficient de transfert α' kcal/m ² h.°C
272	4.25	0.675	-22	-0.7	4.95	102
276	4.7	0.535	-23.5	0	4.45	124
276	2.35	0.6	-23	-1	5.1	116
272	2.6	0.675	-24	+1.5	4.45	95
274	2.5	0.64	-22.5	+2	3.85	86
275	1.9	0.45	-25.5	+3.5	3.1	86
271	1.37	0.56	-23.5	+5	3.8	81
275	1.32	0.52	-24	+5.5	4	88

α' est rapporté à une pression de 0.5 mm Hg

Tableau 12.

En dessous de 2,5 kg/m² la charge n'influence pas α' . Au-delà, la perte de charge dans la couche n'est plus négligeable et l'augmentation de pression au niveau du plateau vibrant se traduit par un accroissement de α' .

3.1.2.3. Influence de la granulométrie

Ref	Granulométrie mm	Charge kg/m ²	pression mm Hg	Température de surface °C	Température du plateau °C	Evaporation spécifique kg/m ² h	Coefficient de transfert α' kcal/m ² h.°C
266	0.3 - 0.5	1.85	0.59	-23	+5	4.25	83
270	0.5 - 0.8	2.	0.65	-22.5	+4	4.25	78
267	0.8 - 1.25	1.5	0.61	-23	+5	4.35	82
268	1.25 - 2.5	1.9	0.6	-23.2	+7	3.8	68

α' est rapporté à une pression de 0.5 mm Hg

Tableau 13.

L'intervalle granulométrique n'influence pas α' lorsqu'il se situe entre 0,3 et 2,5 mm. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par un résultat obtenu avec des particules de 0,3 à 2,5 mm :

271	0.3 - 2.5	1.37	0.56	-23.5	+5	3.8	81
-----	-----------	------	------	-------	----	-----	----

3.1.2.4. Influence de la vibration

Ref	Amplitude mm	Charge kg/m ²	pression mm Hg	Température de surface °C	Température du plateau °C	Evaporation Spécifique kg/m ² h	Coefficient de transferts α' kcal/m ² h°C
177	0	2.5	0.4	-27	+ 50	3.13	35
162	0.1	2.5	0.475	-26	+ 6.5	3.2	74
150	0.5	1.8	0.46	-26	+ 2.	3.1	83
159	0.8	1.25	0.61	-23	+ 2.5	3.2	71

α' est rapporté à une pression de 0.5 mmHg

Tableau 14.

La différence entre lit fixe et lit vibré est très marquée ; mais l'amplitude de vibration, lorsqu'elle se situe entre 0,1 et 0,8 mm, n'a aucune influence sur les transferts.

3.1.3. Application au lait

L'influence des divers paramètres va être étudiée pour le lait comme elle l'a été pour la glace et c'est en comparant l'ensemble des résultats obtenus que nous tenterons de définir une méthode de détermination de la température de surface des particules.

Toutefois l'influence de la vibration ne sera pas abordée car les variations possibles d'amplitude sont trop faibles pour avoir une influence sur la lyophilisation.

Les caractéristiques des particules utilisées pour cette série d'expériences sont constantes et données annexe 3.

3.1.3.1. Influence de la pression

(voir page suivante)

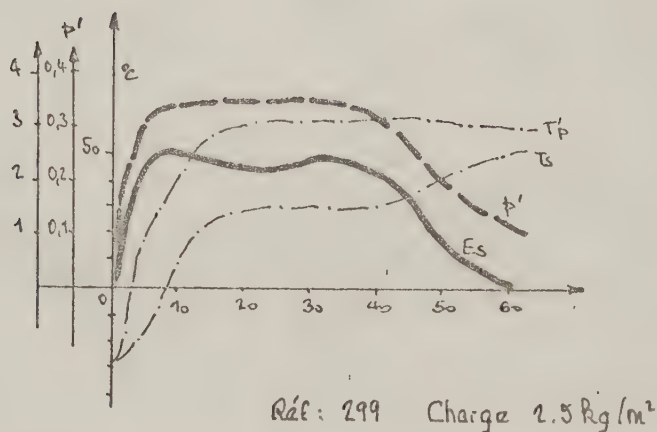
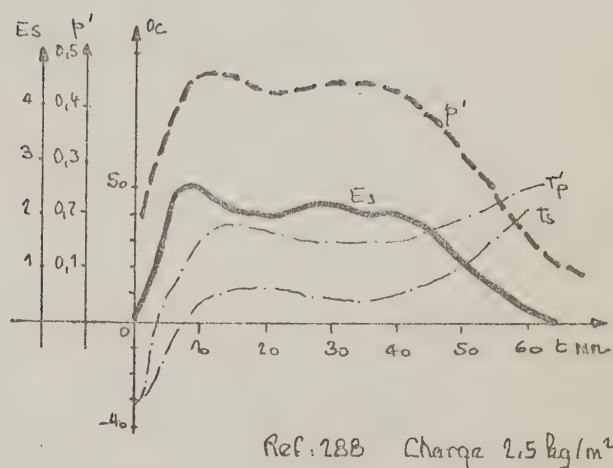
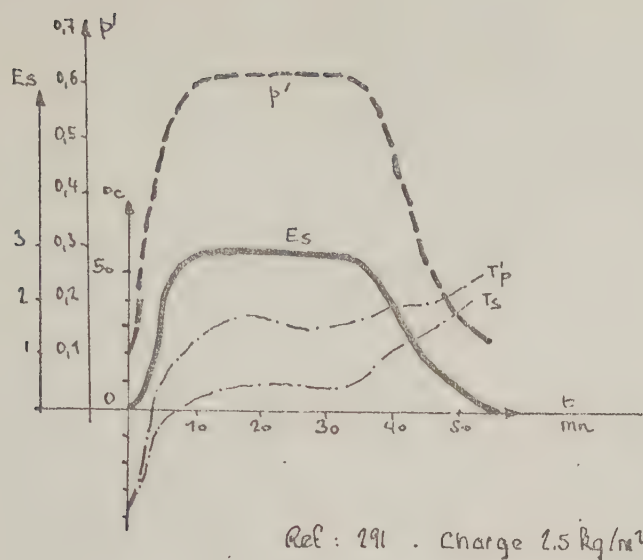


Fig. 40 - Influence de la pression pour le lait.

L'interprétation des courbes ci-dessus sera faite au temps *

t = 20 mn.

Pression mm Hg	Température plateau °C	Evaporation spécifique kg/m ² .h
0.6	35	3.2
0.45	35	2.
0.35	60	2.2

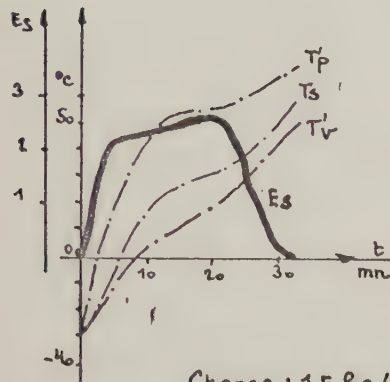
* Ce temps est choisi de façon à avoir la plus grande similitude de fonctionnement possible au cours du cycle entre les diverses expériences.

Pour une même température de plaque, une diminution de pression entraîne une diminution de l'évaporation spécifique (cycles 291 et 288).

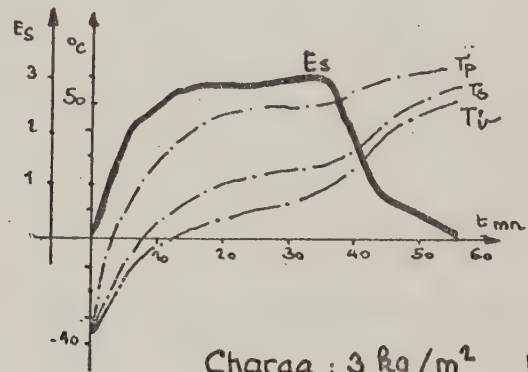
Pour une même évaporation spécifique une diminution de pression nécessite une augmentation de température de plateau. (cycles 288 et 299).

Ce résultat est analogue à celui de la glace.

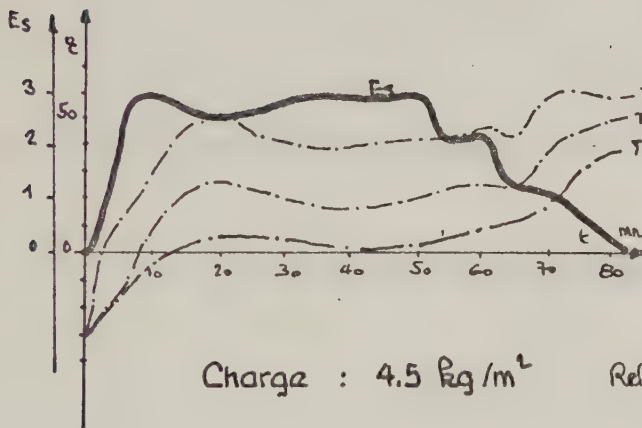
3.1.3.2. Influence de la charge



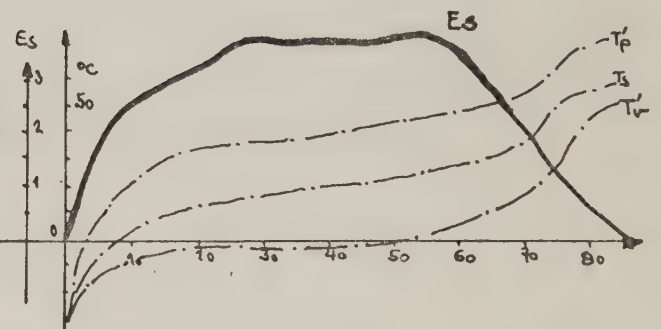
Charge : 1.5 kg/m² Ref: 293



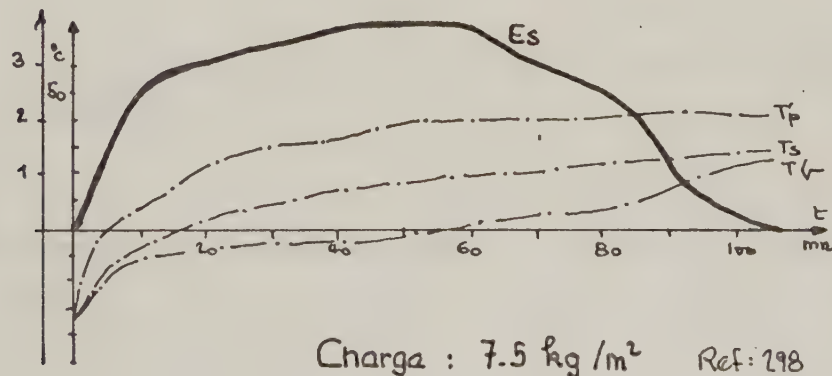
Charge : 3 kg/m² Ref: 294



Charge : 4.5 kg/m² Ref: 295



Charge : 6 kg/m² Ref: 296



Charge : 7.5 kg/m² Ref: 298

Fig. 41 - Influence de la charge pour le lait.

De même que pour la glace (charge supérieure à 2,5 kg/m²) quand la charge augmente la température du plateau vibrant diminue tandis que l'évaporation spécifique augmente comme l'explique le tableau ci-dessous :

Charge kg/m ²	Température plateau °C	Evaporation spécifique kg/m ² h
1.5	53	2.5
3.	50	3.
4.5	40	2.9
6.	40	3.7
7.5	33	2.7

La température du plateau et l'évaporation spécifique sont prises pour une élimination de 50% de l'eau initiale.

La charge optimale semble être de 6 kg/m². Au-dessus, il y a fréquemment au cours du cycle formation d'agglomérats qui, même s'ils se désagrègent par la suite entraînent une augmentation de la durée du cycle. Ils apparaissent en début de cycle lorsque le flux est faible et les températures basses. Nous pensons qu'il y a piègeage de vapeur sur la surface des particules les plus froides provoquant des liaisons momentanées qui se détruisent par la suite quand le séchage progresse.

3.1.3.3. Influence de la granulométrie

Figure 42, page suivante.

Contrairement aux particules de glace, la granulométrie influence les transferts :

Granulométrie mm	Température plateau °C	Evaporation spécifique kg/m ² h
0.3 - 0.5	55	3.1
0.5 - 0.8	55	3.5
0.8 - 1.25	53	2.6
1.25 - 2.5	63	2.3

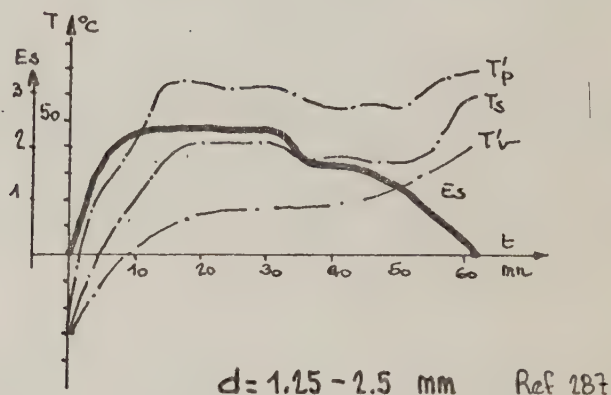
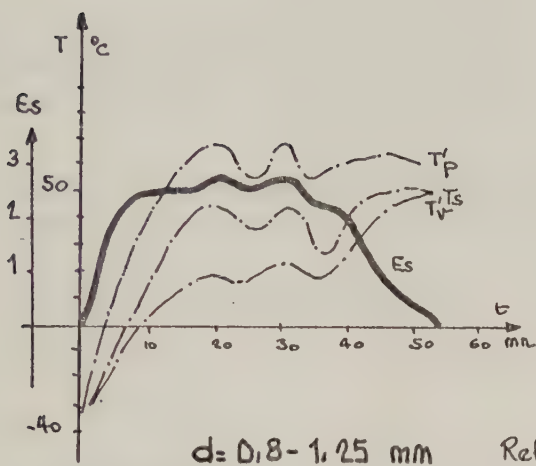
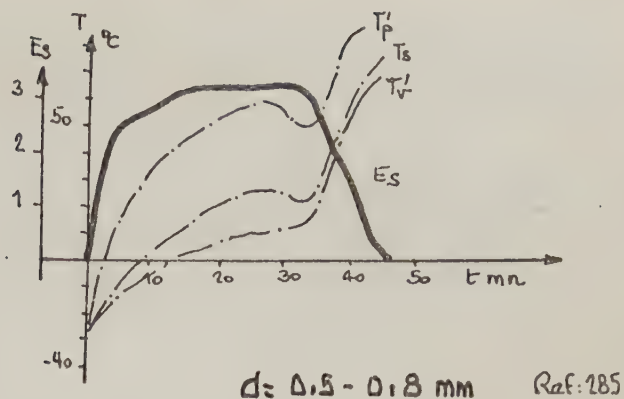
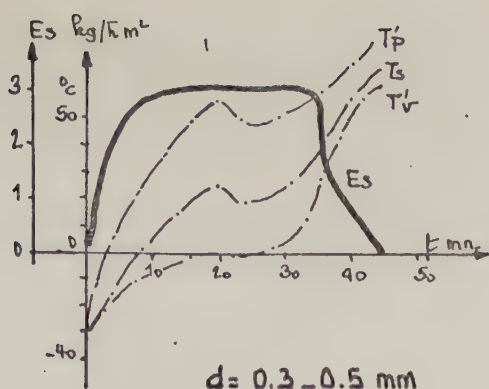


Fig. 42 - Influence de la granulométrie pour le lait.

3.1.3.4. Température de surface : T_s

Le comportement des particules de lait est analogue dans deux cas à celui de particules de glace. On peut donc supposer qu'il y a analogie de transferts et que les coefficients de transferts pour la glace et le lait sont égaux. Cette égalité ne pouvait être posée a priori. En effet DELVAUX (1968) a montré qu'en écoulement turbulent le coefficient de transferts superficiels variait de façon importante suivant que la surface intéressée était sèche ou humide.

Dans notre cas l'égalité des coefficients peut s'expliquer car d'une part le régime d'écoulement est différent : régime de glissement, d'autre part le coefficient superficiel ne représente qu'une partie des résistances thermiques analysées avec α' .

Ainsi la température de surface des particules de lait peut-elle être calculée à partir de l'équation (44) et des valeurs de α' déterminées avec la glace.

Les cycles où la pression, fig. 40, et la charge, fig. 41, étaient étudiées montrent que la température de surface est élevée et dépasse même la température critique. Ce qui est en contradiction avec les conclusions précédentes de transferts limitants à l'extérieur de la particule.

Cette apparente contradiction s'explique par un séchage sélectif préférentiel des couches inférieures du lit et une homogénéisation imparfaite de températures. D'ailleurs la température T_v prise à 3 mm du plateau est toujours très inférieure à la température de surface T_s .

Les résultats obtenus en faisant varier la granulométrie s'interprètent de façon analogue : plus les particules ont un diamètre élevé, plus la température de surface doit être élevée pour un même flux total interne.

3.1.3.5. Conclusions

Si petite soit-elle la couche inférieure de particules sera très rapidement au cours du cycle le frein aux transferts puisque la température de surface doit être à tout instant inférieure à sa valeur critique, même si sa valeur moyenne est beaucoup plus basse.

Deux solutions se présentent pour pallier cet inconvénient :

- augmenter l'amplitude des vibrations (10 à 20 mm) mais d'une part le montage ne le permettait pas et d'autre part nous augmentions les risques d'érosion des particules.
- chauffer par le dessus du lit, solution que nous avons retenue et que nous allons étudier.

3.2. TRANSFERTS DE CHALEUR DE LA PLAQUE SUPERIEURE AU LIT

DE PARTICULES

Après avoir précisé quel est du rayonnement ou de la conduction-convection le mode de transfert dominant, nous examinerons l'influence des divers paramètres.

3.2.1. Détermination de la température de surface

Dans le cas où le terme conduction-convection est connu ou négligeable, il n'est pas possible avec une température de plaque chauffante égale ou supérieure à 600°K de calculer la température de surface des particules à partir de l'expression du flux de chaleur transmis par rayonnement :

$$q = \kappa (T_p''^4 - T_s^4)$$

En effet une variation de 50°C de la température de surface entraîne seulement alors une variation du flux inférieure à 4%.

L'agitation est plus intense avec chauffage par le dessus car les évaporations sont plus élevées, mais ce facteur est insuffisant pour supposer que la température de surface est valablement indiquée par le thermocouple situé dans le produit. Ce thermocouple, de même que celui du plateau vibrant, donnent une valeur moyenne de la température de surface des particules situées au milieu et au fond du lit. Mais pour les particules des couches supérieures soumises à un transfert très intense la température de surface peut s'élever momentanément. L'effet de brassage devient alors prépondérant et seule l'expérience nous montrera s'il est suffisant.

3.2.2. Mode de transfert de chaleur

KAN et DEWINTER (1968) ont montré que pour des températures de plaque chauffante de 100 à 150°C, le transfert par rayonnement est dominant en lyophilisation en plaque. Les cycles présentés fig. 43 permettent d'étendre ce résultat à la lyophilisation de particules en lit vibré.

En effet dans les conditions expérimentales suivantes :

- charge : 2,5 kg/m²
- pression : 0,4 à 0,6 mmHg
- amplitude : 0,8 mm.

la variation de l'évaporation spécifique maximale en fonction de la température est sensiblement celle d'une fonction du quatrième degré : fig. 44.

L'évaporation spécifique moyenne ne suit pas une évolution identique : ce phénomène doit être attribué à l'augmentation relative, quand la durée du cycle décroît, d'une part de l'étape "montée en température" de la plaque chauffante, d'autre part de l'étape fin de séchage. Cette observation sera faite fréquemment par la suite pour tous les cycles courts.

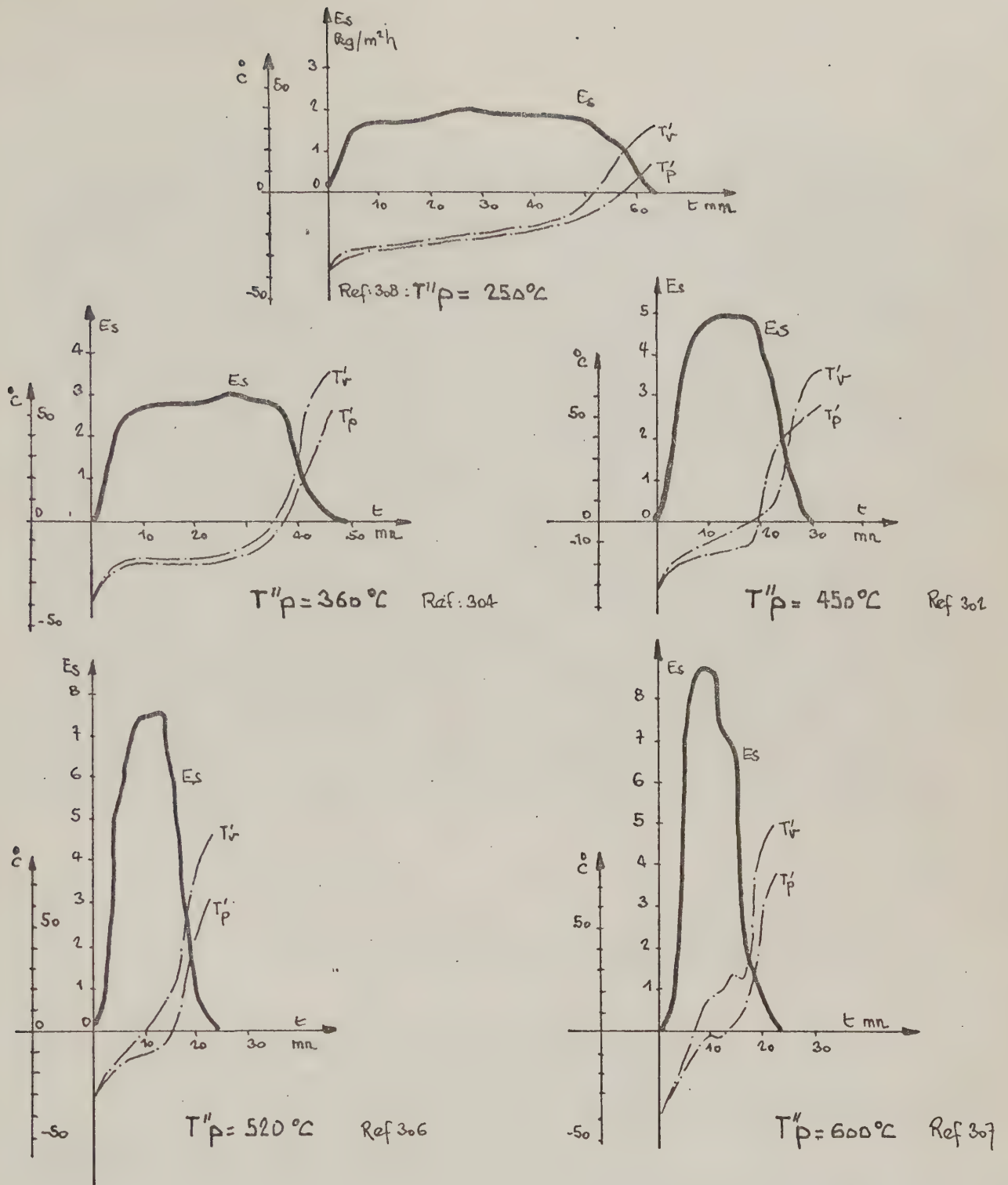


Fig. 43 - Détermination du mode de transferts.

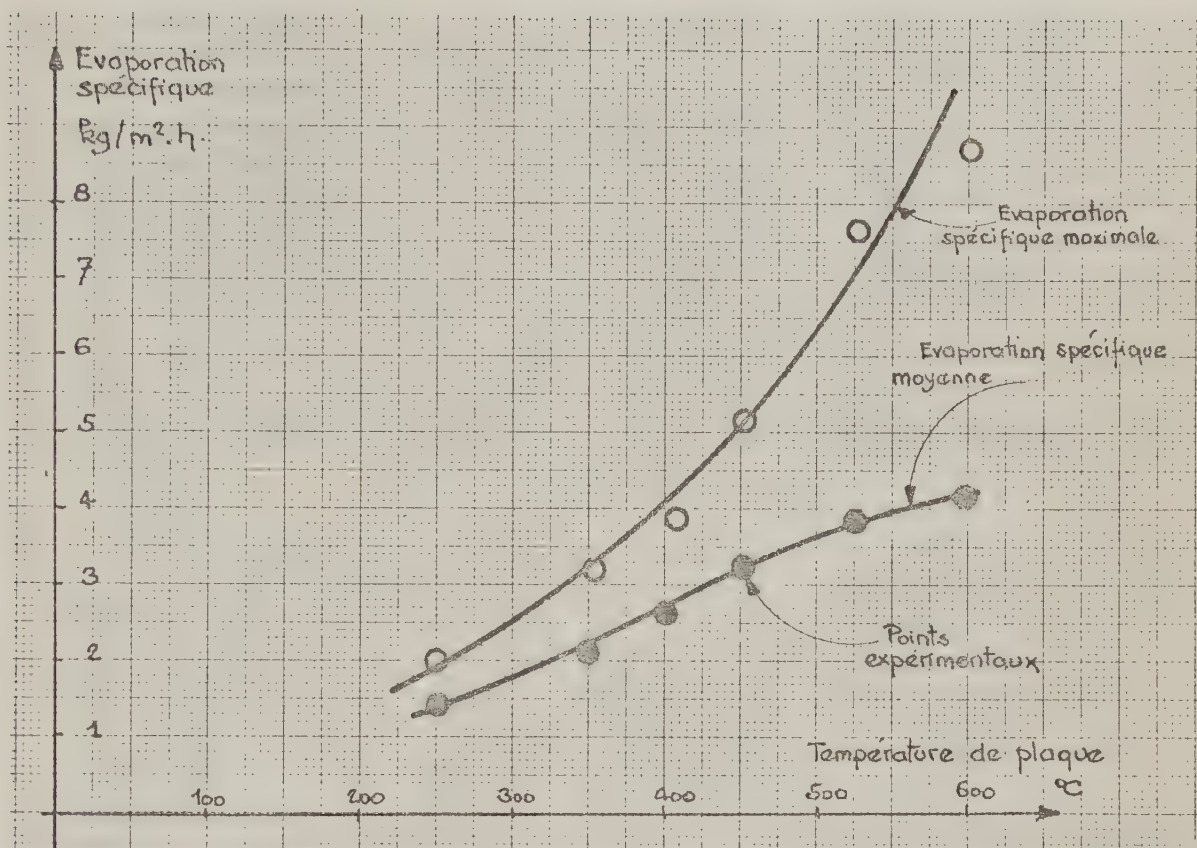


Fig. 44 - Evaporations spécifiques en fonction de la température de la plaque chauffante.

3.2.3. Influence des paramètres de lyophilisation

La série d'expériences qui va suivre doit confirmer la prédominance des transferts par rayonnement.

Pour tous les cycles la température de la plaque chauffante est fixée à 400°C , et les particules de lait sont également celles définies annexe 3.

3.2.3.1. Influence de la charge

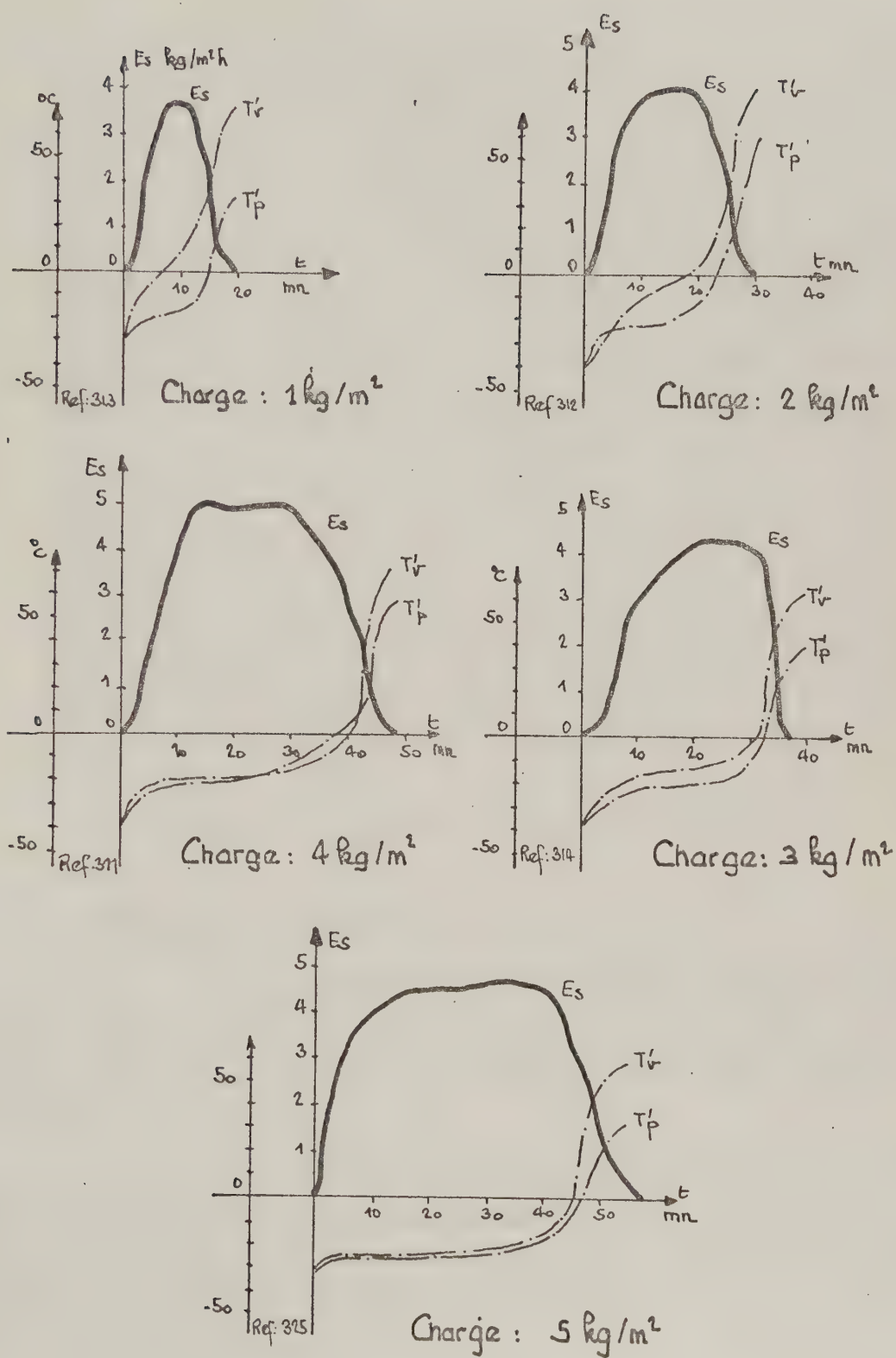


Fig. 45 - Influence de la charge.

L'évaporation spécifique augmente avec la charge jusqu'à une valeur de celle-ci de 4 kg/m^2 puis se stabilise. Les transferts autres que ceux par rayonnement direct seraient influencés par l'épaisseur de couche tant que celle-ci n'atteint pas une valeur optimale : Fig. 46.

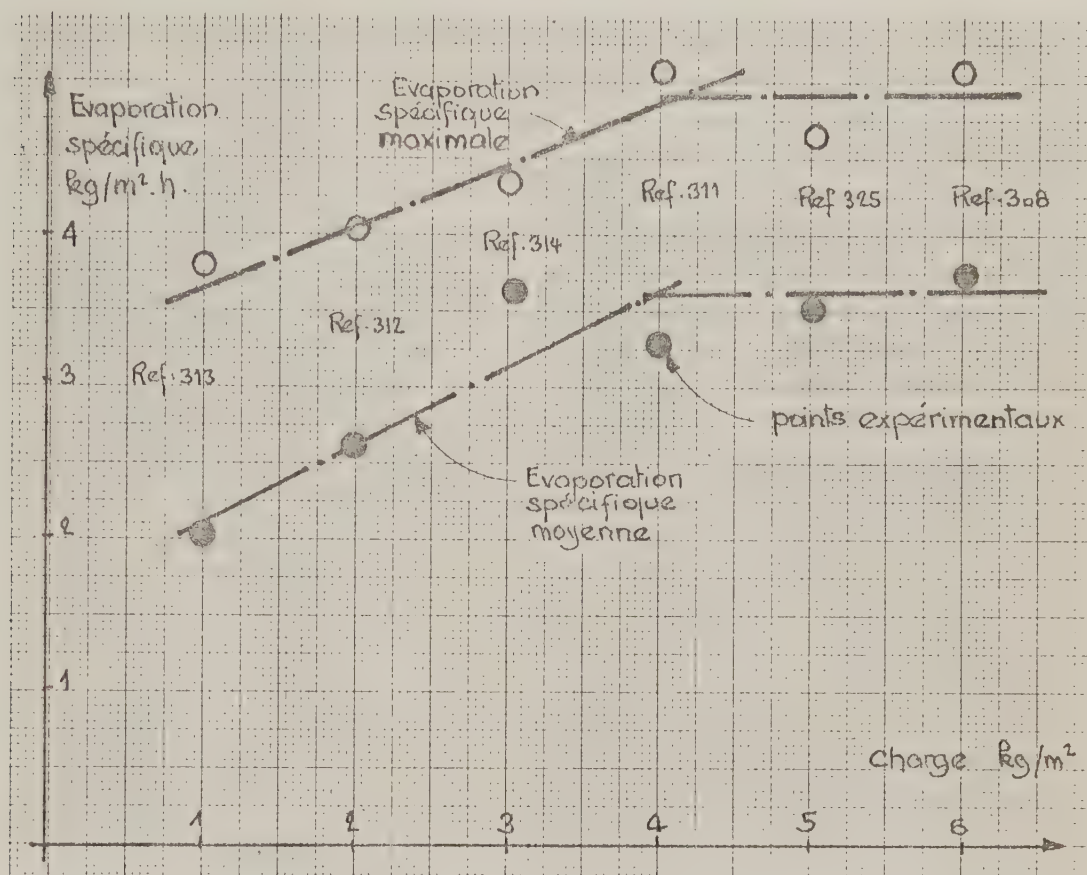


Fig. 46. - Evaporations spécifiques en fonction de la charge.

3.2.3.2. Influence de la pression

Les transferts par rayonnement ne sont pas influencés par la pression : fig. 47. Toutefois comme la turbulence du lit est accrue par une diminution de pression, on pourrait s'attendre à une augmentation de l'évaporation spécifique. En fait on observe une homogénéité de séchage constante dans la plage de pressions étudiées.

Aux fortes pressions des agglomérats se forment en début de cycle lorsque la température du plateau est encore à -20°C . Comme précédemment l'équilibre pression-température se réalise par condensation rapide de vapeur. Ce phénomène ne peut être évité que par l'introduction du produit à une température supérieure ou égale à celle de l'équilibre dans l'enceinte, ce qui est impossible à réaliser en lyophilisation cyclique.

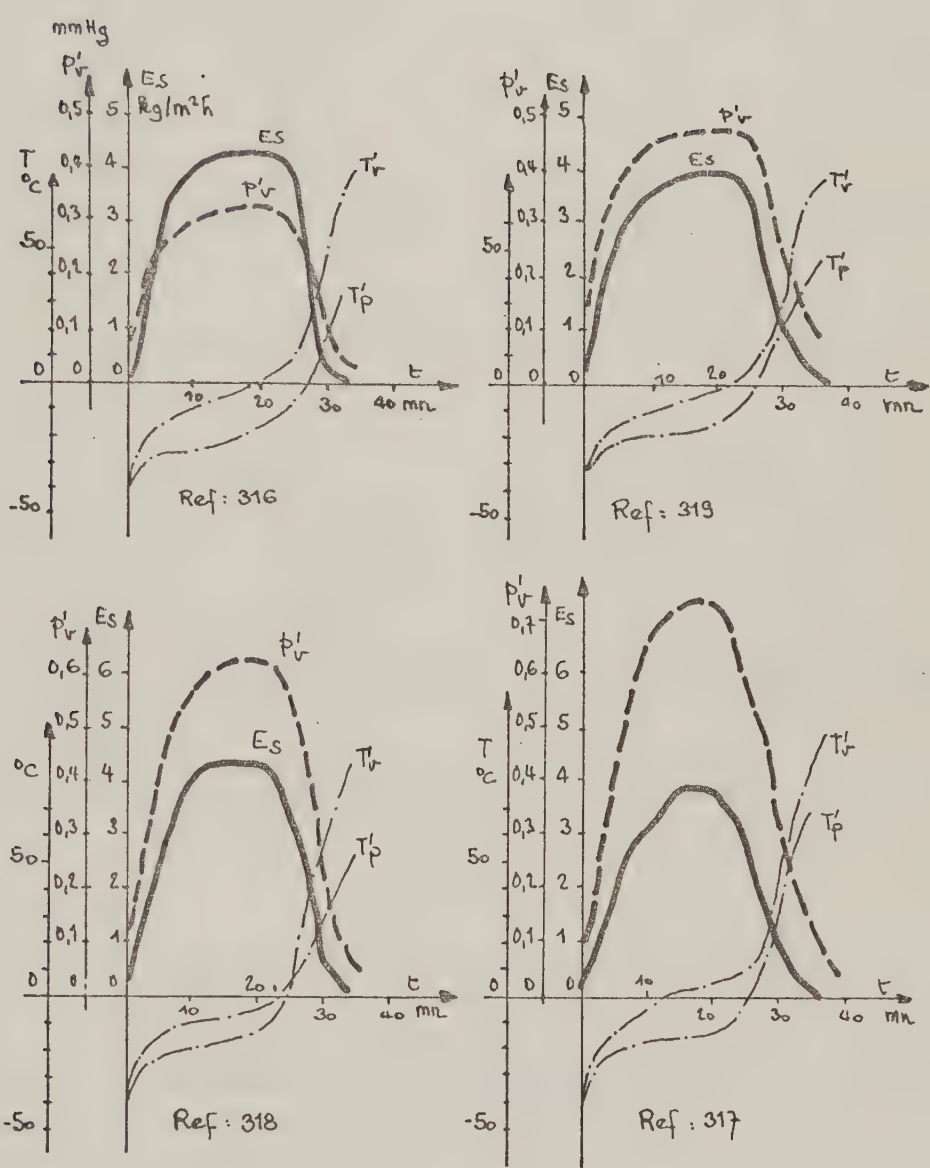


Fig. 47 - Influence de la pression

3.2.3.3. Influence de la granulométrie

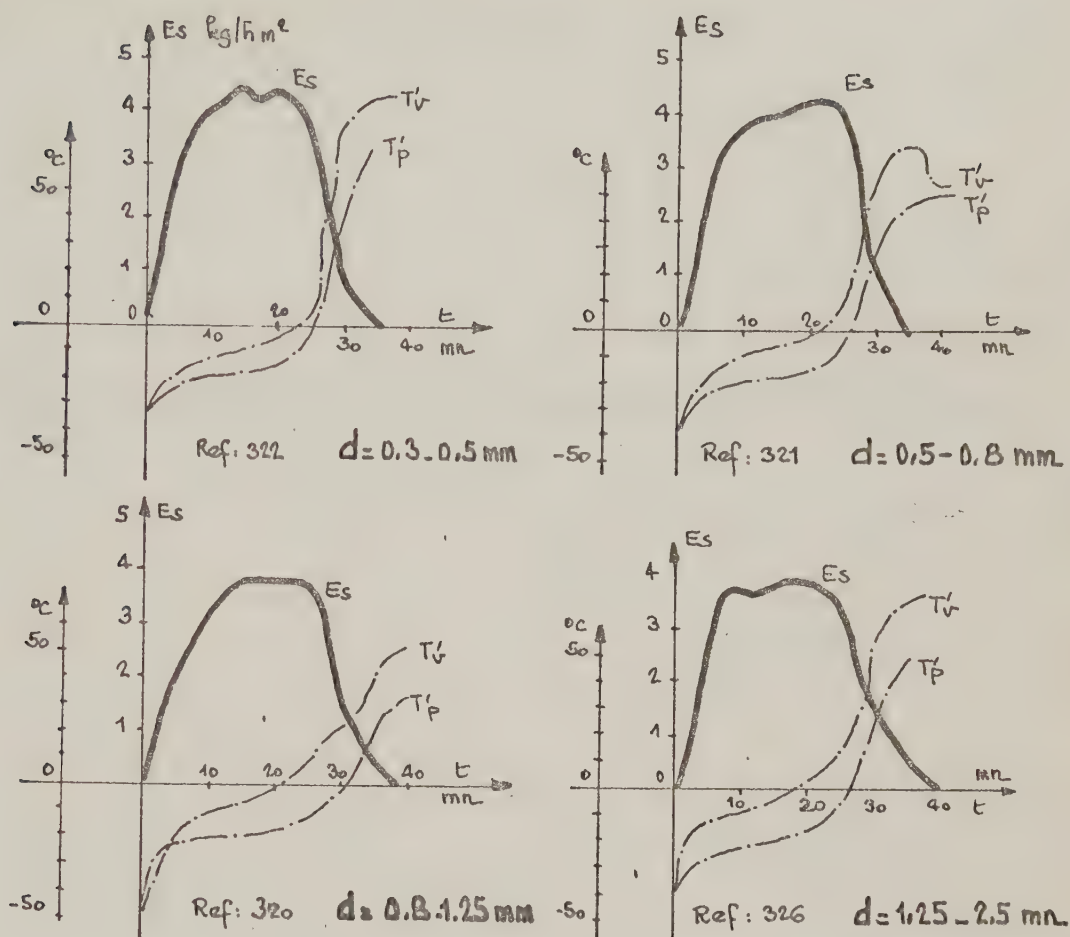


Fig. 48 - Influence de la granulométrie.

La faible augmentation de flux observée avec une diminution de la granulométrie peut être attribuée à la contribution de la convection-conduction aux transferts de chaleur et confirmerait que le rayonnement est le mode de transfert principal.

3.2.3.4. Conclusions

Les évaporations spécifiques atteintes par ce mode de transfert sont très supérieures à celles obtenues précédemment.

Les températures de plateau et de produit n'augmentent qu'en fin de cycle lorsque l'évaporation spécifique décroît. Aucune dégradation particulière du produit n'ayant été notée lorsque la température du plateau ne dépassait pas 50°C , nous concluons qu'il y a peu de différences de température au sein du lit de particules.

4eme PARTIE

SYNTHESE DES TRANSFERTS EN LYOPHILISATION DE PARTICULES

Arrivé à ce point de notre étude, nous avons à combiner les deux modes de chauffage. Les expériences précédentes ont montré que parmi les quatre paramètres étudiés la variation dans les limites autorisées par notre appareillage de trois d'entre eux ne peut améliorer les conditions d'évaporation:

- l'amplitude de vibration :

en comparaison d'un lit statique, l'évaporation spécifique est doublée par l'introduction des vibrations, mais la variation d'amplitude entre 0,1 et 0,8 mm n'apporte pas de changement notable.

- la pression de vapeur :

en chauffage par le plat eau vibrant, l'influence de la pression est très sensible (fig. 40). Cependant la formation d'agglomérats en début de cycle limite les possibilités d'amélioration de l'évaporation spécifique en jouant sur ce paramètre. Le gain total serait très relatif car les

transferts par le dessus sont très supérieurs aux fortes températures de la plaque chauffante.

- la granulométrie :

dans la plage 0,3 - 2,5 mm l'évaporation spécifique varie peu avec l'intervalle considéré (fig. 48). Cette conclusion est très intéressante car elle montre que la répartition granulométrique sera choisie uniquement en fonction de critères de congélation et d'envol.

Le paramètre sur lequel il est possible de jouer est semble-t-il l'épaisseur de couche.

- en couche mince, une forte pointe est atteinte en début de cycle (fig. 43, ref. 307) mais en fin de cycle la température des particules augmente très rapidement.
- en couche épaisse, un chauffage intense en début de cycle provoque quel que soit le mode de chauffage la formation d'agglomérats (fig. 44), alors qu'en fin de cycle les turbulences dans le lit engendrées par l'action conjuguée des vibrations et du flux de vapeur, favorisent l'homogénéité du séchage et permettent d'atteindre de fortes évaporations spécifiques.

Il semble donc qu'une évaporation spécifique moyenne élevée soit liée à une évolution de l'épaisseur de couche en cours de cycle.

L'équation (40) montre que le flux maximum dans une particule (c'est-à-dire pour une température de surface égale à la température critique) est fonction du diamètre du front de sublimation. L'épaisseur de couche doit donc suivre la progression du front de sublimation de façon à ce qu'à tout instant le flux total soit inférieur à la somme des flux maxima admissibles par toutes les particules.

Cette inégalité fixe l'épaisseur de couche au dessous de laquelle les transferts devenant limitants à l'intérieur de la particule, la température de surface va dépasser sa valeur critique. Egale au début du cycle au diamètre de la particule, l'épaisseur de couche limite théorique tend vers l'infini en fin de séchage.

Ces remarques définissent les critères fixant les conditions optimales de lyophilisation :

Critères	Couche mince	Couche épaisse
pas d'agglomérats	pendant tout le cycle	en fin de cycle
température de surface basse	en début de cycle	pendant tout le cycle
homogénéité de séchage	en début de cycle	en fin de cycle
Evaporation spécifique stable	en début de cycle	pendant tout le cycle

Recherche expérimentale des conditions optimales

Le tableau précédent montre que la première partie du cycle doit être réalisée en couche mince et qu'il est possible et nécessaire de terminer le cycle en couche épaisse. Les deux séries d'expériences qui vont suivre ont pour but de déterminer dans les deux cas les évaporations spécifiques avec chauffage par le haut et le bas - de définir l'épaisseur maximale en début de cycle sans qu'il y ait formation d'agglomérats - de préciser enfin la teneur en eau pour laquelle une élévation de température du produit montre que les transferts deviennent limitants à l'intérieur de l'ensemble des particules.

./ En couche mince :

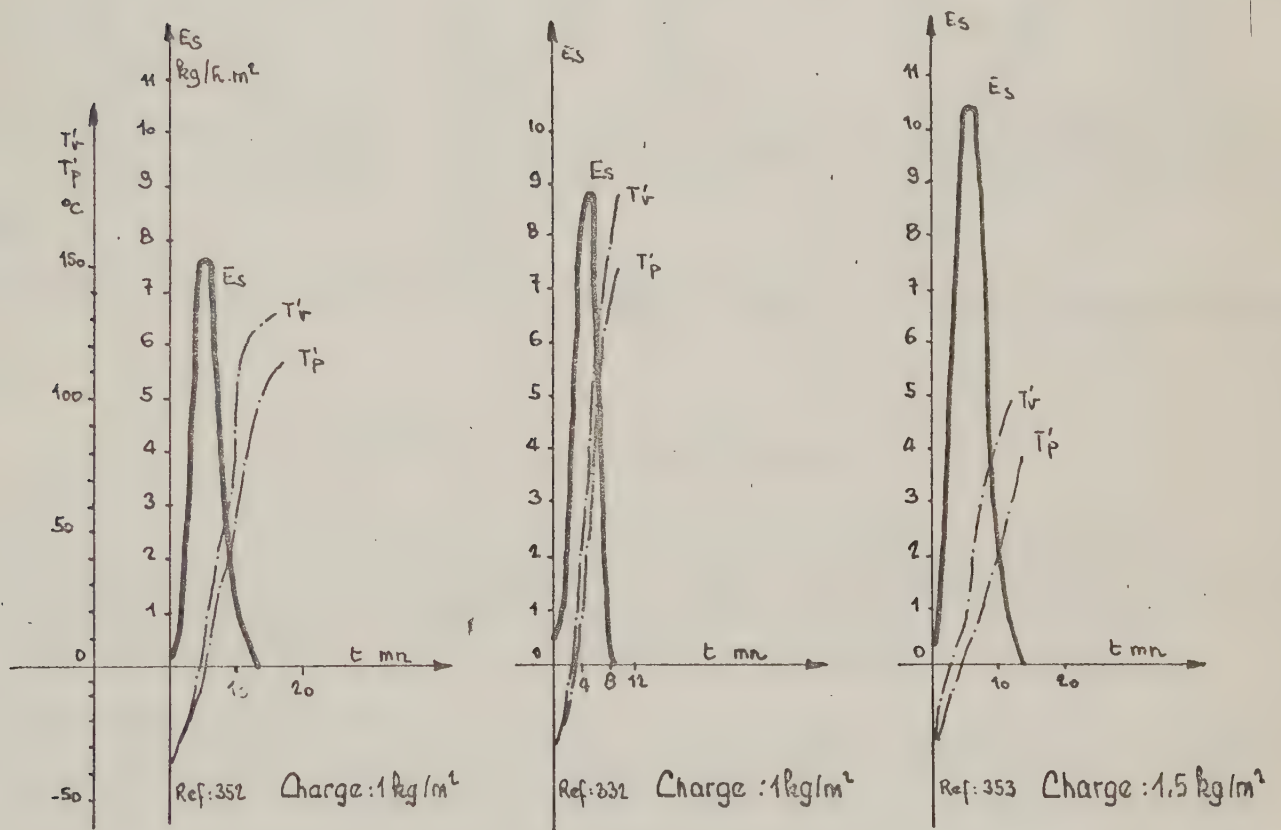


Fig. 49 - Cycles en couche mince.

La mise en température des plaques limite l'évaporation spécifique en début de cycle. L'évaporation maximale enregistrée correspond à la valeur théorique qui pourrait être obtenue en début de cycle avec une mise en température des plaques instantanées : elle est de 10,5 kg/h.m^2 pour une charge de 1,5 kg/m^2 soit une épaisseur de couche de 3 mm.

L'arrêt du chauffage n'étant provoqué qu'après une diminution du flux de vapeur, le sommet de la courbe d'évaporation permet de calculer pour cette épaisseur la quantité d'eau qu'il est possible d'évaporer à 10 kg/h.m^2 .

Une charge supérieure entraîne la formation d'agglomérats.

./ En couche épaisse

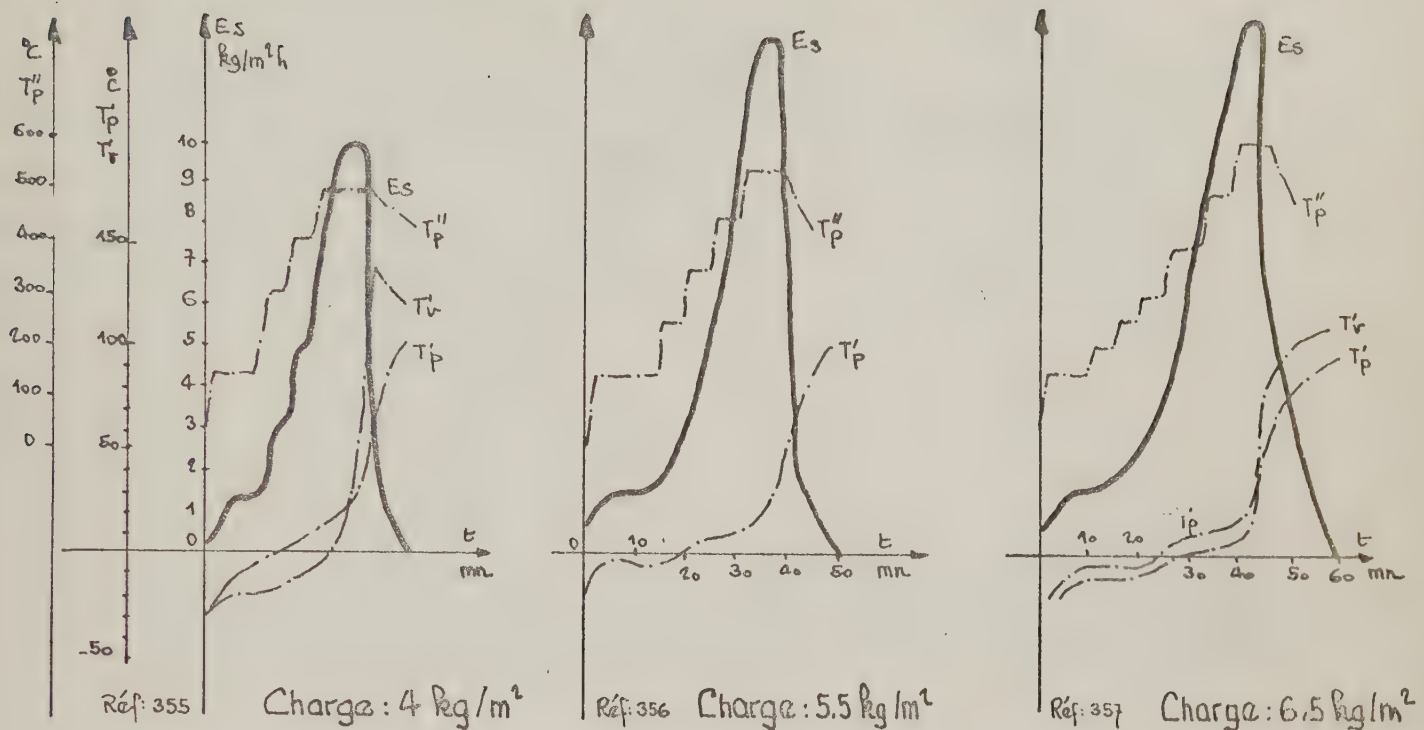


Fig. 50 - Cycles en couche épaisse.

La température des plaques chauffantes est augmentée graduellement afin d'éviter la formation d'agglomérats en début de cycle. Il est important de noter que la température du plateau vibrant et du lit restent très basses au cours du cycle pour des évaporations spécifiques de 13 kg/h.m^2 .

./ En portant graphiquement en fonction de la charge la quantité d'eau évaporée au moment de la chute de l'évaporation spécifique (c'est-à-dire la montée en température du produit) la courbe expérimentale obtenue permettra de définir l'épaisseur de couche théorique au cours du cycle : fig. 51.

Etant donné qu'industriellement une évolution progressive de l'épaisseur de couche n'est pas aisément réalisable, nous devons rechercher une évolution par paliers. Nos résultats expérimentaux donnent les éléments nécessaires à la détermination théorique des conditions optimales de lyophilisation.

C'est ce que nous allons développer sous forme d'exemple numérique.

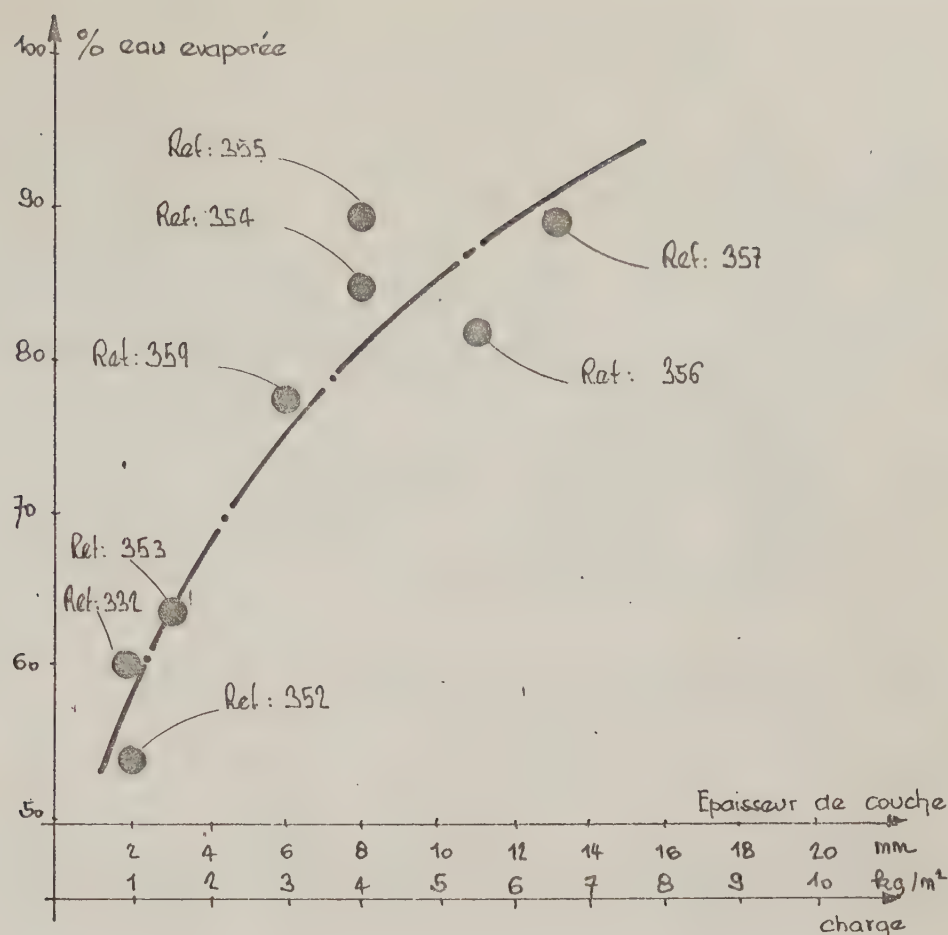


Fig. 51 - Détermination de l'épaisseur de couche en cours de cycle.

Cycle optimum de lyophilisation de particules de lait

Nous nous proposons de déterminer, au cours du cycle, les conditions théoriques de lyophilisation de particules de lait :

- pression de vapeur
- épaisseur de couche
- temps de lyophilisation
- évaporation spécifique instantanée et moyenne
- capacité de production,

en utilisant ou en extrapolant les résultats précédents avec pour objectif une évaporation spécifique moyenne la plus élevée possible.

Le nombre de paliers choisi est de trois : le premier est défini par les résultats du cycle 353, fig. 49, le second par les résultats du cycle 357, fig. 50, le troisième en extrapolant les résultats du même cycle pour la fin du séchage.

La pression au cours du cycle est constante et égale à 0,6 mmHg. Les autres paramètres sont précisés dans le tableau ci-après, ainsi que les grandeurs caractéristiques de lyophilisation calculées pour chaque palier.

		Pallier 1	Pallier 2	Pallier 3
Epaisseur de couche	mm	3	12	36
Evaporation spécifique	kg/m ² .h	10	12	4
Eau évaporée / eau totale		de 100 à 40 %	de 40 à 10 %	de 10 à 0 %
Surface utile de plateau vibrant	m ²	1	0.4	0.4
Temps de séjour	mn	3	5.8	17.3
Température du plateau vibrant	°C	20	20	40
Température moyenne de la plaque supér.	°C	600	600	300
Temps total de lyophilisation	mn :	26.1		
Capacité horaire : en produit frais	kg/m ² :	14.2		
en produit sec	kg/m ² :	4.9		
Evaporation spécifique moyenne	kg/hm ² :	9.3		

Tableau I5 - Conditions de lyophilisation par palier.

Ces résultats donnent le diagramme de cycle ci-dessous :

Remarque : l'évaporation spécifique moyenne et la capacité de production sont calculées en tenant compte de la variation d'épaisseur de couche dans le temps, c'est-à-dire de la surface utile de plateau qui n'apparaît pas sur le diagramme.

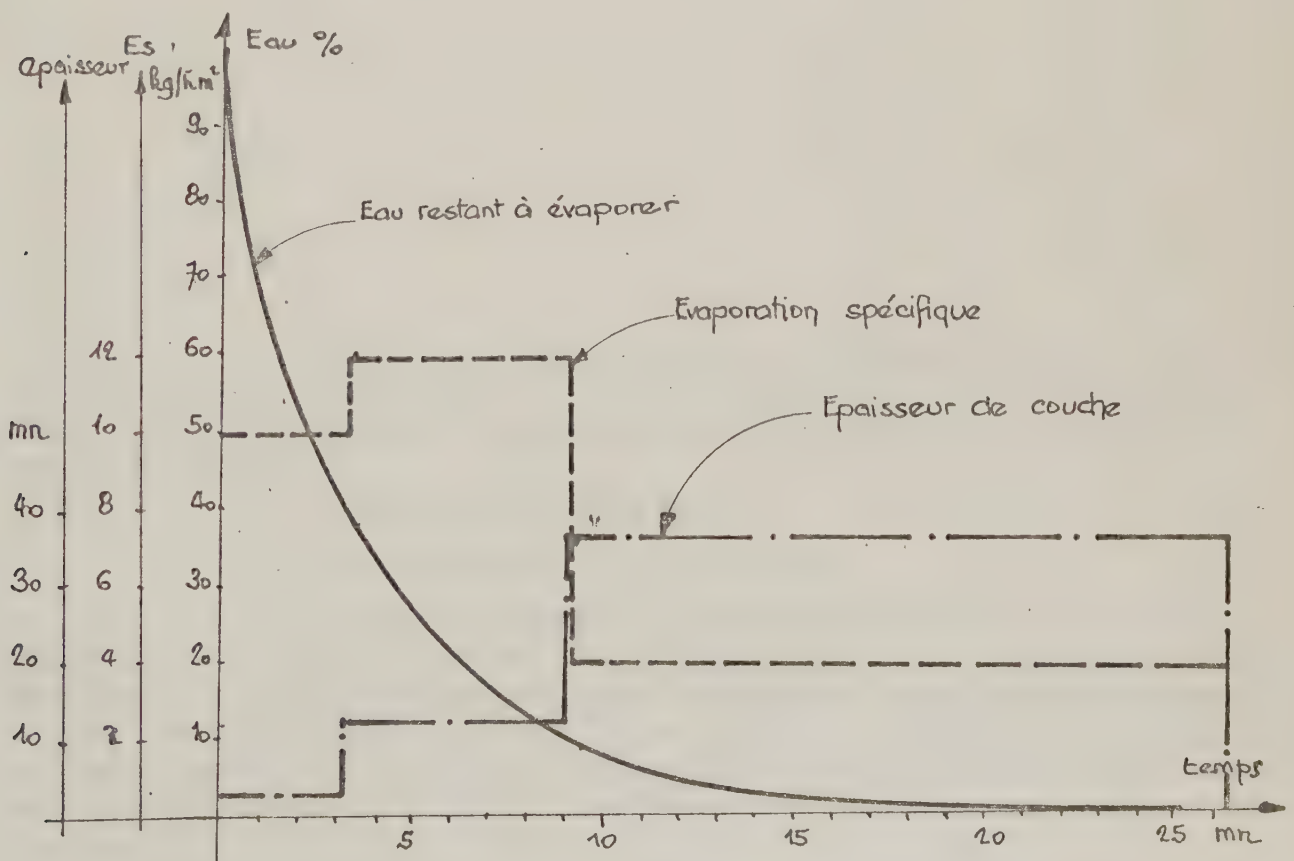


Fig. 52 - Diagramme de cycle théorique de lyophilisation de particules de lait .

CONCLUSIONS

En lyophilisation statique, les évaporations spécifiques sont de 1 à 2 kg/h.m². Nous avons montré qu'en lyophilisation de particules en lit vibré selon notre procédé elles atteignent en moyenne 9 kg/h.m², dans les conditions suivantes :

- pression 0,6 mmHg
- granulométrie : 0,3 à 2,5 mm

De telles valeurs ne peuvent être obtenues qu'en adaptant l'épaisseur de couche à la teneur en eau du produit en cours de cycle. En effet bien que les transferts de chaleur soient limitants à l'intérieur de la particule pendant une grande partie du cycle, ils ne le sont que pour les couches inférieures et supérieures du lit. Ce n'est que lorsqu'ils deviennent limitants pour l'ensemble de toutes les particules du lit qu'il est nécessaire d'augmenter l'épaisseur de couche.

CONCLUSIONS GENERALES

Au cours de cette étude nous avons abordé successivement :

- la congélation,
- l'envol,
- la sublimation

de particules sphériques

et nous avons tenté dans chaque cas de déterminer la nature des paramètres mis en jeu et d'explicitier leur influence.

Nos expérimentations ont vérifié l'intérêt général du procédé et en particulier :

- la congélation avec chute sur lit fluidisé autorise des températures de fonctionnement supérieures à -50°C pour des diamètres de particules pulvérisées atteignant 1 à 2 mm, dans une enceinte de dimensions techniquement acceptables (hauteur 5 m - diamètre 1,2 m). La technique de pulvérisation mise en oeuvre a conduit à des expérimentations de caractère industriel confirmant l'intérêt économique de ce mode de congélation.
- en lyophilisation les problèmes d'envol et de transfert de chaleur et de masse ont été approchés au niveau de la particule ou d'un ensemble restreint de particules ; cette méthode d'investigation nous a permis de proposer un cycle optimum de lyophilisation où l'épaisseur de couche du lit de particules varie au cours du séchage.

Il est à remarquer qu'à la différence de la lyophilisation en plaque où les conditions de congélation interviennent dans les transferts de chaleur et de masse dans la couche sèche en cours de sublimation, en lyophilisation de particules en lit vibré la congélation n'intervient pas de façon prépondérante.

Néanmoins, quelques points nous ont fait découvrir de nouveaux problèmes dont l'étude mériterait d'être entreprise :

- l'évaporation en congélation est favorable et la connaissance des conditions de transferts de masse permettrait peut-être d'améliorer les caractéristiques de fonctionnement.
- l'amplitude de vibration au-delà des limites de notre matériel peut, semble-t-il, influencer l'homogénéisation du séchage.
- en utilisant un autre moyen de mesure du flux de vapeur en lyophilisation, il serait intéressant d'étudier les transferts de chaleur à pression partielle d'air ou de gaz neutre élevée

Le champ d'étude des techniques mis en jeu est très vaste, mais les résultats tels que nous les avons enregistrés en congélation, en envol et en sublimation doivent permettre de juxtaposer ces trois processus pour la réalisation industrielle d'une installation de lyophilisation continue.

Cette opération n'est pas immédiate puisqu'il existe un paramètre commun aux trois, à savoir : l'intervalle granulométrique, dont l'optimum diffère selon le processus envisagé.

Le graphique (page suivante) peut être établi, donnant en fonction du diamètre des particules la courbe granulométrique obtenue après congélation, la courbe de la vitesse d'envol traduite en termes d'évaporation spécifique, la courbe d'évaporation spécifique maximale obtenue en cours de cycle.

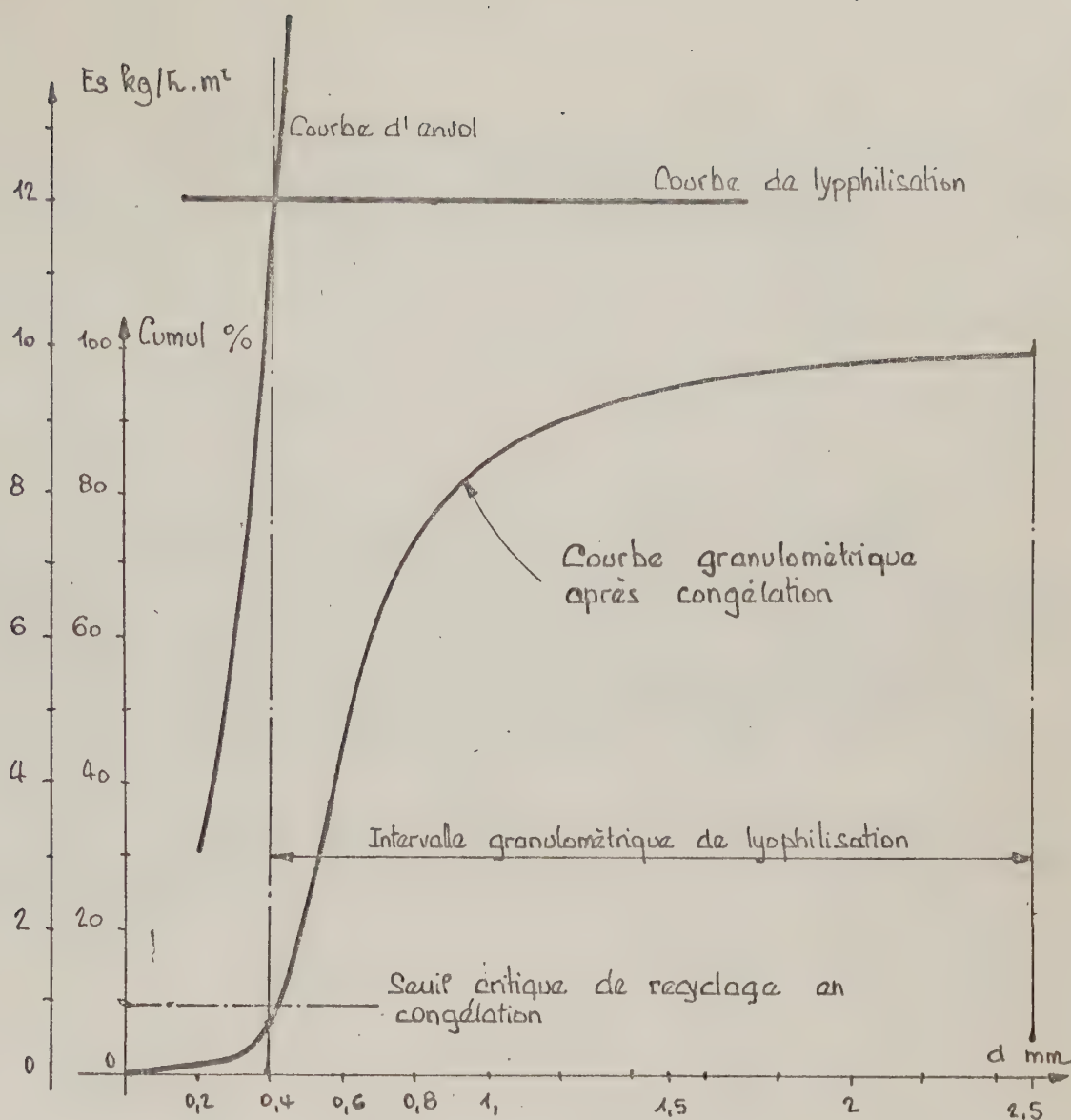


Fig. 53- Détermination de l'intervalle granulométrique en lyophilisation de lait à 35% de matières sèches.

La fraction de l'intervalle granulométrique (obtenu par pulvérisation) à retenir est déterminée:

- pour la limite inférieure par l'intersection des courbes d'envol et de lyophilisation
- pour la limite supérieure par la courbe granulométrique.

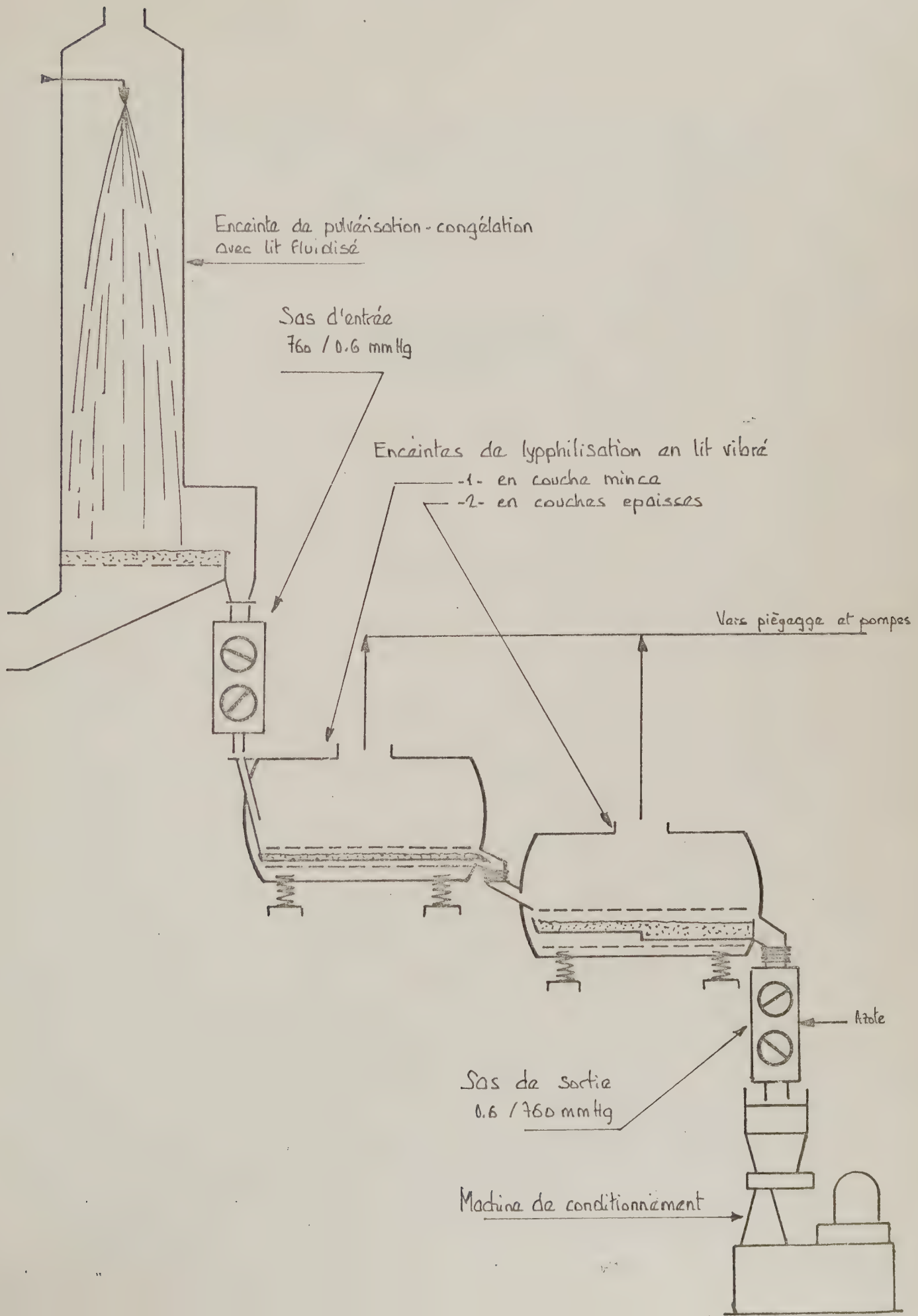
Un rapide calcul comparatif économique est fait entre la quantité en poids de particules recyclées après congélation (quantité thermiquement dispendieuse) et l'évaporation spécifique.

Dans le cas de la cryodessiccation du lait à 35% de matières sèches, les courbes de la fig. 53 donnent un intervalle granulométrique de 0,4/2,5 mm et un recyclage de 7%, quantité suffisamment faible pour qu'il y ait fusion des fines recyclées à la congélation sans apport de chaleur.

Les conditions de fonctionnement étant ainsi établies, il est possible de tracer le schéma d'une installation de lyophilisation en continu d'une part sur la base des résultats obtenus en congélation et d'autre part en extrapolant ceux obtenus en lyophilisation (page suivante).

Outre le fait qu'une telle installation va donner des évaporations spécifiques élevées ($9\text{kg/m}^2\text{h}$), sans envol, il apparaît possible avec ce procédé de réaliser le conditionnement de façon simple, totalement à l'abri de l'oxygène. De nombreux travaux - dont D. SIMATOS et G. BLOND (1967) S. GOLBLITH (1969) ont récemment proposé une revue - ont en effet montré que les modifications par oxydation de la qualité du produit sec lors de son stockage dépendaient en partie pour certains produits de la quantité d'oxygène en contact avec lui.

C'est là un atout supplémentaire engageant à poursuivre le développement industriel de ce procédé de lyophilisation en continu. Nos recherches actuelles s'y attachent.



ANNEXES

ANNEXE 2

COURBE D'EQUILIBRE DU LAIT ECREME A 35% DE MATIERES SECHES

GUNN (1967) a montré l'importance de la détermination de la courbe d'équilibre lors de l'étude des transferts de chaleur et de masse en lyophilisation.

La pression de vapeur en équilibre avec de la glace est liée à la température de cette glace par la relation exponentielle :

$$p^* = p_0 e^{\frac{L_s}{RT_0}} e^{-\frac{L_s}{RT^*}} \quad (45)$$

La courbe d'équilibre de corps non purs comme le lait se détermine expérimentalement. Nous l'avons à l'aide du montage expérimental utilisé en lyophilisation, en mesurant simultanément la température d'un morceau de glace, la température d'un morceau de lait congelé, la pression de vapeur dans l'enceinte. Tout au long de l'expérience un flux de vapeur très faible mais constant était maintenu entre l'enceinte et le piège en sublimant des granulés de glace. L'équilibre était atteint en 3 à 5 heures et la présence de vapeur produite en dehors des éléments étudiés évitait la formation d'une couche importante de matière sèche à la surface du morceau de lait congelé.

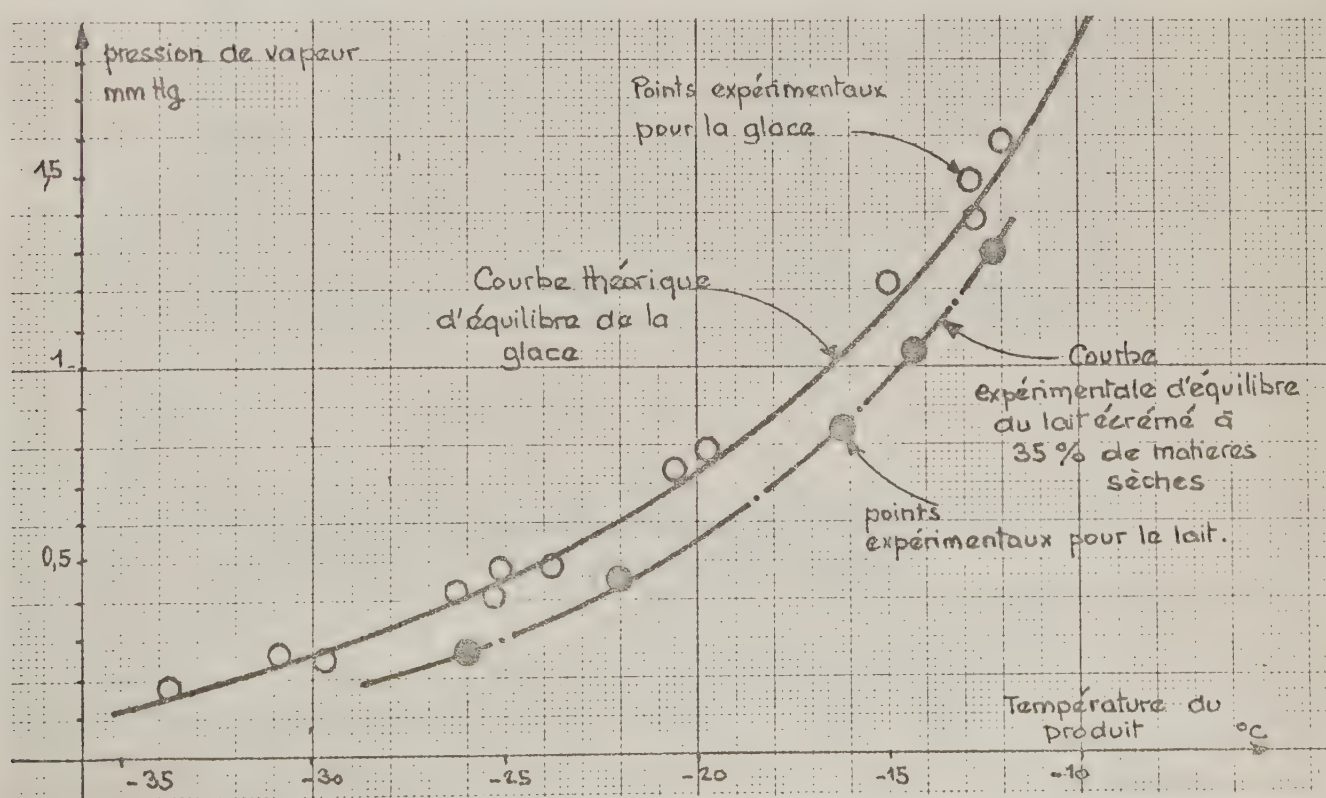


Fig. 54 - Courbe d'équilibre du lait à 35% de matières sèches.

La concordance des résultats avec la courbe théorique pour la glace confirme la validité du principe expérimental utilisé et la précision des mesures de pressions supérieures à 0,2 mmHg.

Pour les calculs, entre -15 et -25°C, la relation d'équilibre est linéarisée sous la forme :

$$p^* = 0,066 T_e^* - 16,1 \quad \text{pour le lait (46)}$$

et d'une façon générale

$$p^* = u T_e^* + w \quad (47)$$

Cette courbe n'est pas valable en désorption.

Détermination du point de fusion commençante

La méthode d'analyse thermique différentielle utilisée est celle proposée par L. REY (1960).

Deux analyses donnant des résultats identiques ont été réalisées et l'une d'elle est présentée ci-dessous.

La température de fusion est de -22°C et la température de lyophilisation maximale de -13°C.

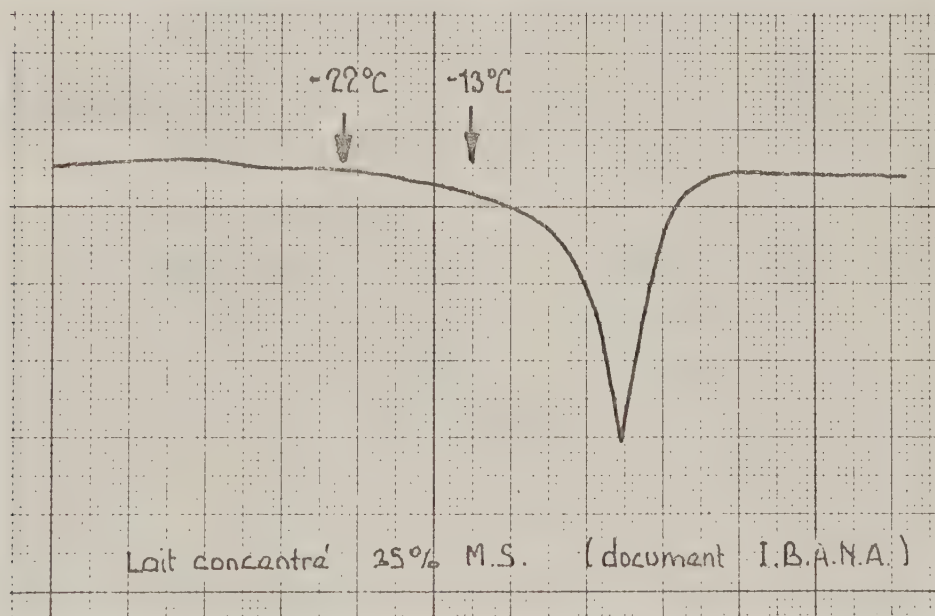


Fig. 55 - Analyse thermique différentielle du lait à 35% de matières sèches.

ANNEXE 3

CARACTERISTIQUES DU LIT DE PARTICULES DE LAIT

Produit

lait écrémé à 35% de matières sèches.

Conditions de congélation

Toutes les expériences en lyophilisation sont réalisées avec des particules provenant d'une même congélation dans les conditions suivantes :

- température du gaz : -70°C
- vitesse du gaz : $0,8 \text{ m/s}$
- temps de congélation inférieur à 3 secondes
- température finale des particules : -65°C .

Analyse granulométrique

inférieures à $0,3 \text{ mm}$	: $2,4\%$
de $0,3$ à $0,5 \text{ mm}$	: $21,0\%$
de $0,5$ à $0,8 \text{ mm}$	: $50,5\%$
de $0,8$ à $1,25 \text{ mm}$	: $20,0\%$
de $1,25$ à $2,5 \text{ mm}$	: $5,6\%$

ANNEXE 4

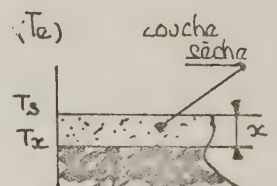
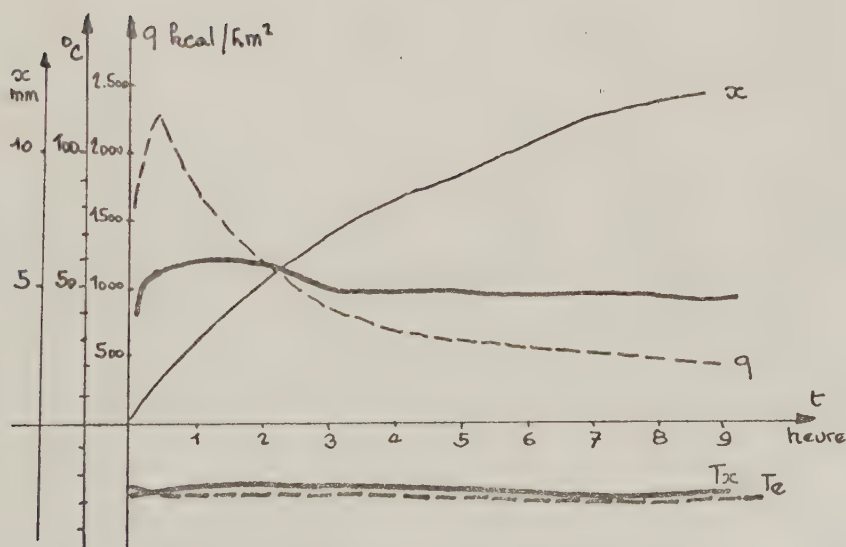
CONDUCTIBILITE THERMIQUE DU LAIT LYOPHILISE

WOODAM et NOWREY (1968) donnent une liste très fournie de valeurs de conductibilité thermique de produits alimentaires. Seul produit lyophilisé : la viande de boeuf, les auteurs citant à ce sujet les travaux de HARPER en 1962 sur l'influence de la pression sur la conductibilité thermique d'un produit lyophilisé.

HARPER (1960), puis TRIEBES et KING (1966) ont proposé des expressions pour le calcul de la conductibilité. Etablies en tenant compte de la conductibilité combinée du gaz et de la matière sèche, ces expressions n'en demeurent pas moins très empiriques et difficiles à utiliser. Il ressortirait néanmoins de ces études que généralement, au-dessous de 0,5 mmHg, la conductibilité est constante, qu'entre 1 et 30 mmHg, elle triple de valeur.

La conductibilité thermique du lait concentré est déterminée à partir d'un cycle de lyophilisation en plaque (Fig. 54) dans les conditions suivantes :

- pression de vapeur dans l'enceinte : 0,3 mmHg
- surface du plateau : 0,04 m²
- épaisseur de couche : 0,050 m
- chauffage par le dessus.



Ref 175

T_x : Température d'équilibre
à la pression de l'enceinte
 q : flux de chaleur

Fig. 56 - Détermination de la conductibilité thermique du lait lyophilisé.

Le flux de chaleur est donné par l'expression :

$$q = 0,04 \frac{k}{x} (T_s - T_x)$$

et permet de calculer la conductibilité thermique k .

La valeur moyenne trouvée est :

$$k = 0,08 \text{ kcal / m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C/m}$$

pour une pression de 0,2 à 1 mmHg.

ANNEXE 5

COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE DU LAIT LYOPHILISE

Le coefficient de transfert de masse est lié au régime d'écoulement à travers la couche poreuse et au mode d'écoulement (suivant qu'il y ait ou non présence d'un incondensable l'écoulement est diffusif ou hydrodynamique).

Lorsque le flux est provoqué par différence de pression, l'écoulement est dit hydrodynamique.

HARPER (1957) et HARDIN (1965) font l'hypothèse que la couche sèche est un ensemble de tubes capillaires et que l'écoulement est en régime de glissement. HARPER propose une relation empirique. HARDIN donne l'expression pour le flux molaire :

$$N_A = \frac{\pi (1 + 8Kn) a^4 n p'}{8 p' M' RT} \frac{\Delta p'}{z}$$

où n nombre de capillaires de rayon a .

GUNN (1967) fait une étude très complète sur les différents types d'écoulement, et dans le cas de vapeur seule, l'expression qu'il utilise est semblable à celle de HARDIN :

$$N_A = \left(\frac{C_0 \bar{p}'}{\mu RT} \frac{dp'}{dx} \right) + \left(\frac{C_1}{\sqrt{M'RT}} \cdot \frac{dp'}{dx} \right)$$

ou C_0 = constante de perméabilité de DARCY (écoulement visqueux)

C_1 = constante de perméabilité de Knudsen.

Ces deux constantes ne peuvent être déterminées séparément.

SANDAL et KING (1967) proposent d'exprimer les transferts de masse par la relation :

$$N_A = \frac{G}{RT} \frac{p'_x - p'_o}{z}$$

G est un coefficient global de transferts dépendant de la pression moyenne.

Ils montrent qu'en présence de vapeur seule, le paramètre approprié pour caractériser le séchage n'est pas ζ , mais $\mathcal{R}$, la conductibilité, même pour des pressions de vapeur allant jusqu'à 2 mmHg.

Par contre, en présence de gaz inerte, ζ , traduisant également les phénomènes diffusifs, devient très vite limitant.

Pour des pressions de 0,2 à 0,8 mmHg, nous avons trouvé des valeurs de ζ variant dans un rapport de 1 à 10 : la perte de charge dans la couche sèche est trop faible pour permettre le calcul de ζ .

ANNEXE 6

MESURES DE L'EVAPORATION SPECIFIQUE EN LYOPHILISATION

En lyophilisation deux méthodes sont couramment utilisées pour mesurer le flux de vapeur en cours de cycle :

- pesée du produit
- pesée de l'eau évaporée et condensée au piège.

La première technique est exclue en raison des vibrations. La seconde demande un temps relativement long entre deux mesures consécutives et en conséquence elle ne peut être utilisée lorsque les mesures doivent être réalisées toutes les unes ou deux minutes.

Bien que la vitesse de la vapeur soit de l'ordre de 50 à 100 m/s dans la tuyauterie de pompage, toute technique dérivée du tube de Pitot serait insuffisante comme précision.

Nous avons mis au point une méthode simple et rapide à partir de l'expression des pertes de charge dans une tuyauterie pour un écoulement en régime visqueux.

La conductance d'une tuyauterie est donnée en régime visqueux par la relation :

$$N = \frac{\pi D^4}{128 \eta' l \bar{p}'} \quad (48)$$

où :

- N : conductance
- D : diamètre de la tuyauterie
- l : longueur de la tuyauterie
- $\bar{p}'$: pression moyenne
- η' : viscosité

et le débit par la relation

$$Q = N (p'_1 - p'_2) \quad (49)$$

soit

$$Q = N' (p_1^2 - p_2^2) \quad N' = \frac{2N}{\bar{p}'} \quad (50)$$

Ce débit est proportionnel à l'évaporation spécifique. Comme la surface sous la courbe $Q = f(t)$ est égale à la masse d'eau évaporée, à l'aide d'un relevé de pression, on peut déterminer l'évaporation spécifique en cours de cycle. Pour que la perte de charge soit suffisamment élevée pour être mesurable avec précision la longueur du tuyau peut être ajustée au flux de vapeur.

Un exemple de relevés et de calcul de l'évaporation spécifique est proposé ci-dessous :

Produit: lait 25 % M.S (congélation 27)

Poids initial : 100g

Chauffage bas : 450°C

Ref: 327.

Temps mn	Pression 1 mm huile	Pression 2 mm huile	Vacostat mm Hg	Températ. plat.1 °C	Températ. plat.2 °C	Températ. lit °C				E _s kg/m ² h
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)=(3)+(2) 2	(9)=(8)×2	(10) [*]	(11) ^{**}
0	10	10	0.010	-34	-34	-34	15	0.8	0.8	1.2
2	8	10	0.020	-30	-30	-32	14	1.1	1.9	
4	11	18	0.060	+10	+18	-13	13.5	2.4	4.3	2.9
6	12	22	0.060	+26	+36	-10	28	3.3	7.5	
8	12	22		+50	+60	0	28	3.3	10.9	4.1
10	12	21		+69	+77	+4	27	3.2	14.1	
12	11.5	20	0.060	+77	+83	+15	25.7	2.96	17.1	3.6
14	11	19	0.040	+77	+79	+17	24.5	2.7	19.8	
16	10	17.5	0.030	+70	+74	+17	22.5	2.25	22.	2.75
18	10	17		+69	+74	+17	22.	2.2	24.2	
20	10	17		+68	+74	+17	22	2.2	26.4	2.7
22	10.5	17.5	0.030	+68	+74	+18	22.7	2.4	28.8	
24	10	17		+67	+73	+18	22.	2.2	31.	2.7
26	10	16		+66.5	+71	+18	21	2.1	33.1	
28	10	15.5		+67	+72	+21	20.5	2.05	35.1	2.5
30	9	14	0.030	+62	+73	+26	18.5	1.65	36.8	
32	8	12		+66	+72	+34	16	1.3	38.1	1.6
34	6.5	10	0.015	+63	+71	+42	13.2	1.	39.1	
36	6	8	0.010	+64	+71	+49	11	0.7	39.8	0.85
38	4	6	0.010	+64	+71	+55	8	0.3	40.1	0.35

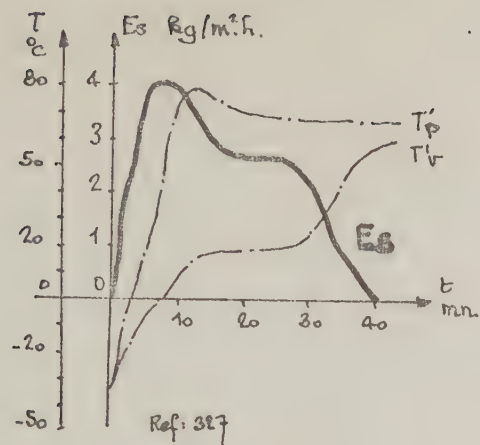
* (10) = $\Sigma (9)$

** Calcul du coefficient multiplicateur de (9) pour obtenir (11)

Eau évaporée $65 \cdot 10^{-3}$ kg unité d'intégration $\frac{65 \cdot 10^{-3}}{(10) \times 2} = 0.81 \cdot 10^{-3}$

Coefficient multiplicateur $\frac{0.81 \cdot 10^{-3} \times 60}{0.040} = 1.215$

d'où (11) = 1.215 (9)



- $d = 0.3 / 1.5 \text{ mm}$

- Charge : 2.5 kg/m^2

- Évaporation spécifique max. : $4.1 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$

- Évaporation spécifique moy : $2.44 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$

Validité de la mesure

Elle dépend :

- des limites d'application de la formule (48). Or le régime visqueux s'établit dans une tuyauterie de 0,05 m de diamètre au-dessus d'une pression de 0,060 mmHg. Ce qui vérifie l'application de cette relation à notre problème.

- de la précision des mesures de pressions :

l'erreur commise aux fortes évaporations est inférieure à 10% mais en début et en fin de cycle la différence de pression et la pression moyenne sont très petites et les erreurs peuvent atteindre 50%. Toutefois celles-ci ne se répercutent pas sur les valeurs de l'évaporation spécifique maximale car elles sont limitées à une très faible surface sous la courbe d'intégration.

L'évaporation spécifique moyenne n'est pas entachée des mêmes erreurs car elle est calculée directement à partir du poids d'eau évaporée et de la durée du cycle.

Précision des mesures de pressions dans l'enceinte

L'inclinaison des tubes en U est telle que 1 mm de déplacement des niveaux d'huile équivaut à une variation de 0,0125 mmHg de pression.

En variation de pression la précision est de + ou - 1 mm d'huile, soit pour la pression dans l'enceinte une erreur absolue possible de + ou - 0,025 mmHg.

Ce principe de mesure est donc particulièrement adapté à la lyophilisation à des pressions supérieures à 0,2 mmHg, et il donne la pression totale dans l'enceinte quelle que soit la composition du mélange ou sa température.

SYMBOLES

- a = constante en régime turbulent
 A = constante d'intégration
 b = constante en régime laminaire
 B = constante de l'équation balistique
 c = constante du régime laminaire
 C = fonction de $\frac{\alpha' d}{2k}$
 C_p = chaleur spécifique = kcal/kg
 d = diamètre d'une particule = m.
 D' = diamètre des molécules de gaz : m.
 E = constante d'intégration
 E_s = évaporation spécifique : kg/m² h
 $f()$ = fonction de ()
 F = force : Newton
 G = coefficient de transfert de masse kg/m² h mmHg/m
 g = accélération de la pesanteur m/s²
 H = hauteur - espace : m
 h = épaisseur de couche m.
 j = facteur de transfert en fluidisation
 k = conductibilité thermique kcal/m² h °C/m
 k^* = constante de Stefan - Boltzmann
 K = constante de changement de variable en balistique
 L = chaleur latente de solidification de l'eau pure : kcal/kg
 L_n = logarithme népérien.
 m = masse d'une particule
 m^* = résistance relative : $\frac{2k}{d\alpha'}$
 M = flux de masse kg/h
 n = exposant caractéristique de l'écoulement
 p = pression mmHg
 q = flux de chaleur kcal/h
 s = nombre de parts en granulométrie.
 S = chaleur latente de sublimation
 t = temps secondes
 T = température °C
 u = constante entrant dans l'équation d'équilibre pression/température
 v = vitesse m/s
 w = constante entrant dans l'équation d'équilibre pression/température
 α = variable
 α'_m = libre parcours moyen des molécules de gaz : m.
 X = variable
 X'_m = libre parcours moyen des molécules de gaz à 1mmHg
 Y = variation relative de température

 α = coefficient de transmission superficiel kcal/m² h °C
 δ = fraction du diamètre non congelée
 Δ = écart
 ε = porosité
 Σ = somme de

- η = viscosité dynamique : décapoise
 μ = fonction de $\frac{\alpha' d}{2h}$
 ν = viscosité cinématique : m²/s
 ρ = masse spécifique : kg/m³
 ρ_g = poids d'eau ou de glace par unité volume
 φ = fonction en régime de glissement
 ϕ = quantité de chaleur = kcal

INDICES

- ' = relatif au gaz
 c = congelé
 f = finale
 g = glace
 i = initiale
 j = intervalle
 K = température absolue
 m = moyen
 t = thermique

RELATIONS SANS DIMENSION

$$Kn = \text{nombre de Knudsen} = \frac{\alpha' m}{d}$$

$$N_2 = \text{nombre de Newton en fluidisation} = \frac{2 d \Delta p'}{v'^2 \rho' h}$$

$$Nu = \text{nombre de Nusselt} = \frac{\alpha' d}{k'}$$

$$Pr = \text{nombre de Prandtl} = \frac{\nu'}{\frac{k'}{\rho' c_p'}}$$

$$Re = \text{nombre de Reynolds} = \frac{v d \rho'}{\eta'}$$

$$St_t = \text{nombre de Stanton thermique} = \frac{\frac{\alpha'}{\rho' c_p'}}{v'}$$

BIBLIOGRAPHIE

- ANDERWERT F. (1965) "Procédé de séchage d'un corps sensible à la chaleur et dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé". Brevet d'invention n° I.430 . 774.
- BROWN - col. (1951) cité par MAC ADAMS W.H. 363.
- CARSLAW H.S. - JEAGER J.C. (1959) Conduction of heat in solids . The Universite Press . (Oxford), 282.
- CHAMPEIX R.. (1958) "Aperçus généraux sur les lois de l'état gazeux". Dans : Traité pratique de vide . G.E.P. (Paris), 16.
- DAUVOIS Ph. (1965) " L'adaptation des Techniques de vibration au traitement des produits." Chimie et Industrie, Juin 1966.
- DELAFOSSÉ J. - MONGODIN G. (1961) " les calculs de la technique du vide." S.F.I.T.V. (Paris) , 101.
- DELVAUX L. (1968) "Recherches récentes sur les transferts simultanés de matière et de chaleur dans l'évaporation." Congrès International du Cinquantenaire de la Société de Chimie Industrielle. Mai 1968 .
- DUPRAT J. (1969) " Une nouvelle technique de cryodessiccation appliquée à certains produits biologiques." Thèse de Docteur - Ingénieur . Faculté des Sciences de Lyon, 36.
- F.M.C. CORPORATION (1965) "Installation de séchage par atomisation et congélation et procédé de fabrication du café." Brevet d'invention n° I.422. 485.
- FORTIER A. (1967) " Mécanique des suspensions." Masson. (Paris), 152.
- GAC A. (1964) "Détermination du refroidissement des denrées par réfrigération." Revue Générale du Froid, Septembre 1964.
- GOLBLITH S.A. (1969) "The problems of storage of lyophilized food products." Congrès de l'Institut International du Froid et de la Société de Chimie Industrielle. (Paris), Décembre 1969.
- GUILLAUME J.C. - CALTAGIRONE J.C. - LAINE P. (1965) "Congélation de liquides divers par injection sous vide en présence d'une source froide." Supplément au bulletin de l'Institut International du Froid. Annexe 1965 - 4 , 571 - 576.
- GUILLAUME J.C. (1969) Laboratoire de Physique du Froid du C.N.R.S. Bellevue
Communication personnelle.

- GUNN R.D. (1967) "Mass transport in porous media as applied to freeze - drying." Thèse . Université de Californie. (Berkeley).
- HANSEN O. (1967) "Fluidizes freeze - drying." Food Engineering. Juin 1967 , 73 - 75 .
- HARDIN T.C. (1965) "Heat and mass transfer mechanisms in freeze -drying." Thèse . Institut de Technologie de Géorgie.
- HARPER J.C. - TARPEL A.L (1957) "Freeze -drying of food products". Dans Advances in Food Research. 7. Academic Press, 171 -233.
- HARPER J.C. -CHICHESTER C.O. (1960) "Recent Advances in freeze -drying of Food Products." Dans: Advances in Food Research. (1964) 13. Academic Press , 15-88.
- JENNEQUIN M. - DAUVOIS Ph. (1968) " Atomisation - congélation des produits liquides ou semi-liquides." Revue Générale du Froid. Février 1969.
- KAN B . - DE WINTER F. (1968) " Accelerating freeze - drying through improved heat transfer ." Food Technology. 22 , 1269 - 1277.
- KING C.J. (1969) "Freeze -drying of foodstuffs". CRC Critical Reviews in Technology . Novembre 1969.
- KRAUSS MAFFEI IMPERIAL (1967) "Kontinuierliche Gefriertrocknungsanlagen". Note technique.
- LAVENDER W.J. - PEI D.C. (1966) "The effect of fluid turbulence on the rate of heat transfer from spheres." Int.J. Heat Mass transfer. 10 , 529 - 539.
- LEYBOLD (1964) "Dispositif de dessiccation par congélation." Brevet d'invention n° 1.390.838.
- LEYBOLD (1966) "Récipient de chargement pour installation de cryodessiccation." Brevet d'invention n° I.481.457.
- LONCIN M. (1961) Les opérations unitaires du Génie Chimique. Dunod. (Paris).
- LONCIN M. (1969) Cours de Génie Industriel. Compléments; C.P.C.I.A. 29, rue du Général Foy .(Paris).
- MAC ADAMS W.H. (1964) Transmission de la chaleur. Dunod . (Paris); 297.

- MAC CONNACHIE J.T.L. - THODOS G. (1963) "Transfer process in the flow of gases through packed and distended beds of spheres." A.I. Ch. E. Journal. 9, 60 - 64.
- OETJEN G.W. (1966) "Freeze -drying of food products." Dans: Lyophilisation: Recherches et applications nouvelles. Hermann. (Paris).
- OETJEN G.W. - EILENBERG H.J. (1969) "Heat transfer during freeze -drying with moved particles." Congrès de l'Institut International du froid. Commission X. Lausanne. Juin 1969
- PENSALT CHEMICALS CORPORATION (1966) "Continuous process for liquids" U.S. Patent. 3.264.747.
- PERRY J.H. (1963) Chemical Engineers' Handbook. MacGraw -Hill, 4 - 68.
- REBOUX P. (1954) Phénomènes de fluidisation. Association Française de Fluidisation. (Paris). †.
- REY L. - col. (1960) Traité de lyophilisation. Hermann. (Paris)
- ROCARD Y. (1967) Thermodynamique. Masson. (Paris), 549.
- SACHSEL G.F. (1967) "Freeze-drying liquid foods". U.S. Patent 3.319.344.
- SANDALL O. - KING C.J. - WILKE C.R. (1967) "The relationship between transport properties and rates of freeze -drying of poultry meat". A.I. Ch. E. Journal. 13, 428 - 438.
- SEN GUPTA A. - THODOS G. (1963) "Direct analogy between mass and heat transfer to beds of spheres". A.I. Ch. E. Journal. 9, 751-754.
- SIMATOS D. - BLOND -COSTE G. (1967) "Phénomènes d'oxydation dans les produits lyophilisés". Bulletin de la Société d'Hygiène Alimentaire. 55, 310 - 325.
- TRIEBES T.A. - KING J.C. (1966) "Factors influencing the rate of heat conduction in freeze - drying". I. and E. C. Process design and Development. 5, 430 - 436.
- WARD K. - THOMPSON H.P. (1963) "Vickers A.F.D. plant and equipment". Dans: Freeze-drying of foodstuffs. Columbine Press. (Londres).
- WEAST R. (1967) Handbook of chemistry and Physics. The Chemical Rubber. 48^{ème} Edition.
- WOODAMS E. - NORWEY J. (1968) "Literature values of thermal conductivities of foods". Foods Technology. 22, 494 - 501.

Philippe DAUVOIS

THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CONGELATION
ET DE LA LYOPHILISATION DE PARTICULES

Vu - Permis d'imprimer le 9-5-1970
(Cf - Décret 67.750 du 29.8.1967)
Le Doyen de la Faculté des Sciences
de DIJON.



J. Morel-Bailly

